АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXII

6

ВЫПУСК

ИЮНЬ
1948

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА ЛЕНИНГРАД

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XIX. ОБЛАСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА С ВОЗДУХОМ

М. Б. Нейман, Х. М. Рубина и Р. Б. Шноль

Исследовано влияние различных факторов — давления, температуры, состава смеси, диаметра трубки и направления распространения пламени на величину области распространения холодного пламени в смесях этилового эфира с воздухом

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1928 г. Н. Н. Семенов опубликовал свою известную работу о газовых взрывах [1], в которой были четко сформулированы тепловая и цепная теории самовоспламенения.

Развивая цепную теорию горения, Н. Н. Семенов показал, что реакции, идущие с квадратичными разветвлениями, могут распространяться в холодную смесь, температура которой значительно ниже температуры самовоспламенения. В подобных случаях область распространения пламени значительно шире области самовоспламенения.

Семенов и Воронков [2] подробно изучали скорость распространения холодного пламени сероуглерода и доказали, что окисление сероуглерода является цепной реакцией с квадратичными разветвлениями. В этом случае фронт пламени распространяется в холодную смесь, причем концентрация CS_2 была настолько мала, что тепловой эффект не мог обеспечить подогрев смеси до температуры самовоспламенения.

Мы поставили перед собой задачу исследовать зависимость фундаментальной скорости распространения холодного пламени эфира от различных параметров и на основе полученных закономерностей вывести заключение о механизме холоднопламенного окисления эфира. В предыдущей работе этой серии [3] было высказано предположение, что холодное пламя эфира имеет смешанную цепочечно-тепловую природу. Изучение области распространения холодного пламени эфира могло бы доставить дополнительные данные для выяснения справедливости этого предположения.

Область распространения холодного пламени эфира изучалась Уайтом [4, 5] и Тоунендом с сотрудниками [6, 7, 8, 9, 10]. Однако упомянутые авторы не сравнивают область распространения с областью самовоспламенения этилового эфира и не приводят достаточных данных о зависимости области распространения от различных параметров, в частности от условий свободной конвекции.

Поэтому исследованию фундаментальной скорости холодного пламени мы решили предпослать работу по изучению области распространения холодного пламени в воздушных смесях этилового эфира.

2. МЕТОДИКА

Опыты производились в длинной трубке, один из концов которой находился в печи, нагретой до 200°С. В этой части трубки образовывалось холодное пламя, которое распространялось вдоль трубки, нагретой до температуры опыта. Проводя ряд опытов при постепенно снижавшемся давлении, можно было определить границу области распространения холодного пламени.

Очистка эфира и установка, которой мы пользовались, описана в нашей предыдущей работе [3].

Для замера разогрева во фронте холодного пламени служила специальная струйная установка.

Основная часть этой установки — жидкостный термостат, через который проходила вертикально расположенная трубка. Через эту трубку сверху вниз пропускалась струя смеси эфира с воздухом. Смесь эта поджигалась нагретой нихромовой спиралью, после чего нагревающий ток выключался. Скорость струи подбиралась такой, чтобы фронт холодного пламени неподвижно устанавливался в реакционной трубке. Холодное пламя можно было наблюдать в затемненной комнате через переднюю стеклянную стенку термостата, заполненного этиленгликолем. В реакционную трубку снизу через пробку была введена тонкостенная стеклянная трубочка с термопарой медь — константан. Передвигая эту трубку вверх и вниз, можно было замерять температуру в различных точках фронта пламени.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

а) Влияние направления распространения

В нашей работе [3] было показано, что скорость распространения холодного пламени эфира зависит от направления распространения. При распространении в горизонтальных трубках скорость пламени зависит от свободной конвекции, которая определяется величиной p^2d^3, где p — давление смеси, а d —диаметр трубки.

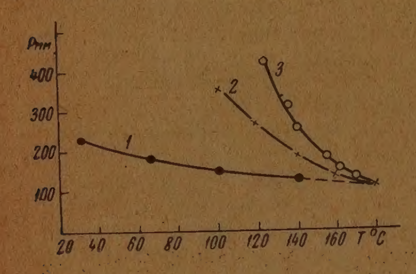


Рис. 1. Область распространения холодного пламени эфира снизу вверх (кривая *1*), в горизонтальном направлении (кривая *2*) и сверху вниз (кривая *3*). $d = 28$ мм, $\alpha = 0,2$

Мы провели несколько серий опытов по определению областей распространения смеси эфира с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 0,2$ в трубке с диаметром $d = 28$ мм.

В первой серии опытов трубка была расположена вертикально и пламя распространялось снизу вверх. При этом пламя было диффузным и заполняло значительную часть трубки. При температуре трубки 140°С мы наблюдали распространение холодного пламени вдоль всей трубки при давлениях смеси не ниже 120 мм. При более низких давлениях пламя гасло, не доходя до конца трубки. При понижении температуры трубки от 140 до 30°С предел давления, при котором наблюдалось распространение пламени вдоль всей трубки, повышался от 120 до 220 мм, как показывает кривая *1* на рис. 1.

Вторая серия опытов была проведена при горизонтальном расположении трубки. При 180°С граница области распространения отвечала давлению смеси $p = 110$ мм.

Понижение температуры трубки до 100°С вызывало закономерное повышение границы области распространения до $p = 350$ мм, как показано на рис. 1 (кривая *2*). Третья серия опытов была проведена в вертикальной трубке, причем пламя распространялось сверху вниз. При этих условиях фронт пламени был сравнительно узок и почти не искривлялся. Область распространения в этом случае была значительно уже, чем в первых сериях опытов, как показывает кривая *3* на рис. 1.

б) Влияние диаметра горизонтально расположенной трубки

Мы проделали большое число опытов по определению пределов распространения холодного пламени в горизонтальном направлении в смеси эфира с воздухом при $\alpha = 0{,}2$ в трубках различного диаметра и в интервале температур от 100 до 180°С. Результаты опытов изображены на рис. 2. Как видно из рисунка, область распространения холодного пламени эфира резко расширяется при увеличении диаметра трубки. В трубке с диаметром 0,58 см пламя не распространялось при давлениях ниже 1 атм.

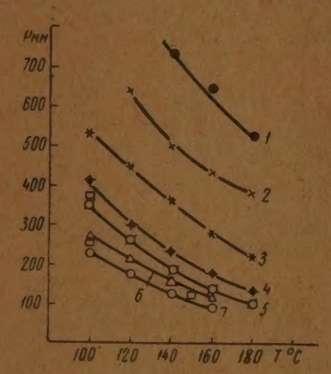


Рис. 2. Области распространения холодного пламени эфира в горизонтальном направлении при $\alpha = 0{,}2$. Кривые 1—7 отвечают опытам в трубках с диаметрами 6; 9; 13; 20; 28; 40 и 58 мм

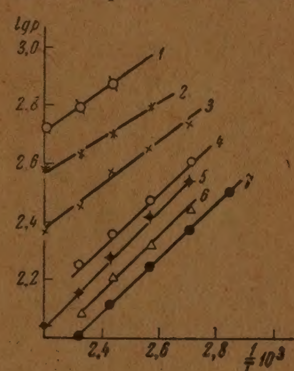


Рис. 3. Пределы распространения холодного пламени эфира в горизонтальном направлении в координатах $\lg p$ и $\frac{1}{T}$. Прямые 1—7 отвечают опытам в трубках с диаметрами 6; 9, 13; 20; 28; 40 и 58 мм

Значительное влияние диаметра на величину области распространения холодного пламени эфира в горизонтальном направлении можно проиллюстрировать следующим примером. При $T = 140°$С в трубке с диаметром 0,6 см граница области распространения лежит около 740 мм. Увеличение диаметра трубки до 5,8 см снижает границу области распространения до 120 мм.

На рис. 2 квадратиками нанесены данные опытов Тоуненда, Чемберлена [6] и Хси [7] по определению пределов распространения холодного пламени эфиро-воздушной смеси при $\alpha = 0{,}2$ в трубках с диаметрами 2,5 и 4,5 см. Как видно из рисунка, эти данные хорошо совпадают с результатами наших экспериментов. Если изобразить значения предела распространения в координатах $\lg p$ и $\frac{1}{T}$, то получается серия практически параллельных линий с угловым коэффициентом, равным 1000 (рис. 3). Таким образом, результаты наших опытов по определению предела распространения в горизонтальных трубках могут быть описаны эмпирической формулой.

$$\lg p = A + \frac{1000}{T}, \qquad (1)$$

где значение A зависит от диаметра трубки.

в) Сравнение областей самовоспламенения и распространения пламени

Как было нами показано раньше [3], влияние свободной конвекции сводится к минимуму, если производить опыты по распространению пламени

в трубках, расположенных вертикально, причем пламя должно распространяться сверху вниз. Все описанные ниже опыты произведены с соблюдением этих условий.

Прежде всего мы сравнили области самовоспламенения и распространения холодного пламени в эфиро-воздушных смесях при $\alpha = 0{,}2$ в трубке с диаметром 2,8 см. Результаты наших опытов изображены на рис. 4.

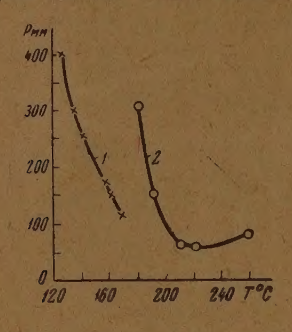


Рис. 4. Область распространения холодного пламени (кривая *1*) и область воспламенения (кривая *2*) в смеси эфира с воздухом $\alpha = 0{,}2$, $d = 2{,}8$ см

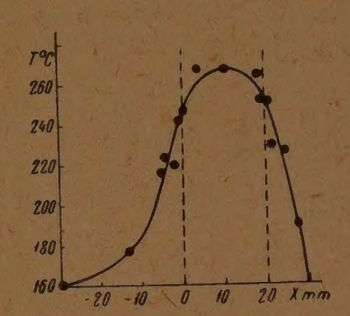


Рис. 5. Распределение температур во фронте холодного пламени этилового эфира при $\alpha = 0{,}2$ в трубке с диаметром 1,5 см. Пунктиром показаны видимые границы фронта холодного пламени

Как видно из рисунка, область распространения холодного пламени эфира (кривая *1*) значительно шире, чем область самовоспламенения (кривая *2*). Например, при давлении смеси $p = 0{,}5$ атм температурная граница области самовоспламенения лежит около 180°C, а граница области распространения — около 130°C, т. е. на 50° ниже. Представляло большой интерес сравнить эту величину (50°C) с разогревом, имеющим место во фронте холодного пламени.

Измерение температуры во фронте холодного пламени мы провели на струйной установке, описанной выше. Опыты проводились при температуре трубки $T = 160$°C. Ширина фронта холодного пламени, которую можно было наблюдать в затемненной комнате, была равна 10 мм.

Термопара медь — константан передвигалась так, чтобы спай ее находился в нужном месте фронта холодного пламени. Через 10 мин. температура устанавливалась и производился отсчет по милливольтметру. Координата термопары отсчитывалась по шкале с точностью до 1,0 мм. Результаты наших опытов изображены на рис. 5. На оси абсцисс отложены расстояния в миллиметрах от нижней границы видимого фронта холодного пламени вверх (положительные) и вниз (отрицательные). Свежая газовая смесь поступала сверху. В результате реакции температура эфиро-воздушной смеси повышалась от 160 до 270°C, т. е. на 110°C.

Описанные опыты показывают, что тепловой эффект холоднопламенного окисления этилового эфира вполне достаточен для того, чтобы обеспечить подогревание смеси, находящейся даже у границы области распространения, до температуры самовоспламенения. В самом деле, при $p = 0{,}5$ атм, как было указано выше, границы областей распространения и самовоспламенения отстоят друг от друга на 50°C, а саморазогрев превышает 100°C.

Таким образом, наши опыты не позволяют сделать однозначное заключение о цепном характере холоднопламенного окисления этилового эфира. Весьма вероятно, что распространение холодного пламени эфира имеет цепочечно-тепловую природу.

г) Зависимость области распространения от состава смеси

Для выяснения характера зависимости области распространения от состава смеси мы провели ряд опытов с различными смесями эфира с воздухом, причем α менялось от 0,03 до 0,6. Результаты четырех серий наших

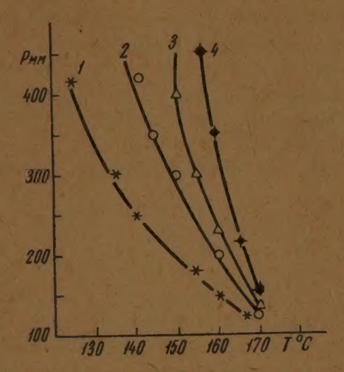


Рис. 6. Области распределения холодного пламени этилового эфира в трубке с диаметром 2,8 см при $\alpha = 0{,}05$ (кривая *3*); $\alpha = 0{,}1$ (кривая *2*); $\alpha = 0{,}2$ (кривая *1*) и $\alpha = 0{,}5$ (кривая *4*). Пламя распространения сверху вниз

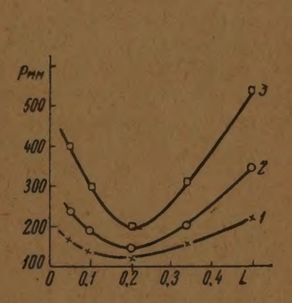


Рис. 7. Зависимость границы распространения холодного пламени эфира от состава. Кривые *1*, *2* и *3* отвечают соответственно температурам 165; 160; и 150° С. Пламя распространяется сверху вниз; $d = 2{,}8$ см

опытов для примера приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что рост коэффициента избытка воздуха α до 0,2 ведет к расширению области распространения холодного пламени эфира. Дальнейшее увеличение α до 0,5 приводит к уменьшению области распространения холодного пламени. Эти соотношения еще лучше видны из рис. 7, где области распространения холодного пламени изображены в координатах *p* и α. Из сравнения кривых *1*, *2* и *3* рис. 7 ясно видно, как расширяется область распространения холодного пламени по мере повышения температуры.

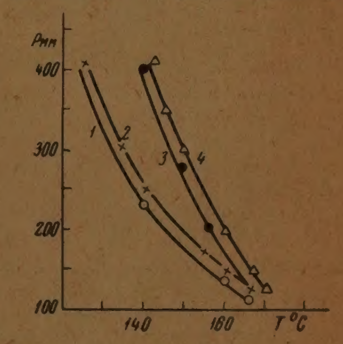


Рис. 8. Зависимость области распространения холодного пламени эфира от диаметра трубки: *1* — $\alpha = 0{,}2$, $d = 4$ см; *2* — $\alpha = 0{,}2$, $d = 2{,}8$ см; *3* — $\alpha = 0{,}1$, $d = 4$ см; *4* — $\alpha = 0{,}2$, $d = 2{,}8$ см. Пламя распространяется сверху вниз

д) Зависимость области распространения сверху вниз от диаметра трубки

Для выяснения влияния диаметра трубки на область распространения холодного пламени эфира сверху вниз мы произвели ряд опытов в трубках с диаметрами 28 и 4,0 см. Опыты производились со смесями разного состава. Результаты наших опытов приведены на рис. 8 в координатах *p* и *T*. Как видно из рисунка, изменение состава смеси от $\alpha = 0{,}1$ до $\alpha = 0{,}2$ значительно более расширяет область распространения холодного пламени, чем увеличение диаметра трубки от 2,8 до 4 см. Проделанные опыты позволяют сделать заключение, что при распространении холодного пламени эфира сверху вниз область распространения от диаметра трубки зависит мало.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая теория пределов распространения до сих пор еще не построена. Ряд чрезвычайно интересных соображений о пределах распространения горячего пламени высказан Зельдовичем [11]. Однако эти соображения вряд ли могут позволить рассчитать форму области распространения холодного пламени. Поэтому изучение областей распространения в настоящее время позволяет сделать лишь качественные выводы.

Полученные нами результаты показывают, что все факторы, увеличивающие скорость распространения, в то же время расширяют область распространения холодного пламени эфира. Так действует повышение диаметра трубки и обогащение смеси эфиром до $\alpha = 0{,}2$.

Границы области распространения удовлетворительно описываются эмпирической формулой вида

$$\lg p = f(\alpha, d) + \frac{\Phi(\alpha)}{T}. \tag{2}$$

Обработка экспериментальных данных, приведенных на рис. 6, показывает, что $\Phi(\alpha)$ достигает максимального значения 36 500 при $\alpha = 0{,}2$. При $\alpha = 0{,}05$ и $\alpha = 0{,}5$ $\Phi(\alpha)$ принимает соответственно значения 14 800 и 10 700. От диаметра значение $\Phi(\alpha)$ практически не зависит, в то время как коэффициент $f(\alpha, d)$ зависит от α и от d.

5. ВЫВОДЫ

1. Область распространения холодного пламени эфира значительно шире, чем область его холоднопламенного самовоспламенения. Однако температурный разрыв между этими областями меньше 110° — наблюдаемого разогрева во фронте холодного пламени.

2. Область распространения зависит от направления распространения холодного пламени эфира. Она максимальна при распространении пламени снизу вверх и имеет наименьшие размеры при распространении пламени сверху вниз.

3. Область распространения холодного пламени в смесях эфира с воздухом расширяется при повышении давления и температуры, причем граница области описывается уравнением

$$\lg p = A + \frac{B}{T}.$$

4. Область распространения несколько расширяется при увеличении диаметра трубки.

5. Область распространения холодного пламени эфира зависит от состава смеси, достигая максимума при $\alpha = 0{,}2$.

Институт химической физики
Академии Наук СССР и
Кафедра физической химии Горьковского
государственного университета

Поступила
2. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, ZS. Phys. 42, 571, 1928.
2. Н. Н. Семенов и В. Г. Воронков, Журн. физ. хим. 13, 1695, 1939.
3. М. Б. Нейман и Х. М Рубина, Журн. физ. хим. 22, 171, 1948.
4. A. G. White, J. Chem. Soc. 121, 1248, 1922.
5. A. G. White, J. Chem. Soc. 498, 1927.
6. D. T. A. Townend a. C. A. S. Chamberlain, Proc. Roy. Soc. A. 158, 415, 1937.
7. D. T. A. Townend a. Hsieh, J. Chem. Soc. 332, 1939.
8. D. T. A. Townend a. Hsieh, J. Chem. Soc. 337, 1939.
9. M. Maccormack a. D. T. A. Townend, J. Chem. Soc. 143, 1940.
10. M. Maccormack a. D. T. A. Townend, J. Chem. Soc. 151, 1940.
11. Я. Б. Зельдович. Ж. Э. Т. Ф. 11, 159, 1941.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XX. ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ХОЛОДНОГО ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА С ВОЗДУХОМ

М. Б. Нейман, Х. М. Рубина и Р. Б. Шноль

В работе изучено влияние диаметра трубки d, давления газовой смеси p, температуры T, примеси перекиси этила x и тетраметилсвинца ξ на фундаментальную скорость распространения холодного пламени в смесях эфира с воздухом. Результаты опытов удовлетворительно описываются формулой

$$w = k\sqrt{Dpe^{-\frac{E}{RT}}\left(1+\beta x-\frac{h\xi}{w^2}\right)}$$

I. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря работам Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого [1] и Н. Н. Семенова [2], учение о скорости распространения пламени превратилось в один из разделов химической кинетики.

Изучая зависимость скорости распространения холодного пламени сероуглерода от различных параметров, Н. Н. Семенов и В. Г. Воронков [3] сделали ряд заключений, характеризующих кинетику цепной реакции окисления CS_2.

Исследование скорости распространения пламени окиси углерода позволило Я. Б. Зельдовичу и Н. Н. Семенову [4, 5] сделать ряд выводов о механизме протекания реакции окисления CO при высоких температурах.

Исследование скорости горения нитрогликоля, выполненное А. Ф. Беляевым [6], подтвердило связь этой величины с основными кинетическими характеристиками реакций термического разложения $C_2H_4(ONO_2)_2$.

В упомянутых выше работах изучалась скорость распространения либо типичного холодного пламени, либо типичного горячего пламени.

В первом случае распространение пламени совершается по чисто цепному механизму и связано с диффузией активных центров из фронта пламени в еще не сгоревшую смесь.

Во втором случае цепные процессы не играют ведущей роли и распространение пламени связано с нагреванием еще не прореагировавшего газа, находящегося в контакте с фронтом пламени.

До сих пор еще не подвергались экспериментальному исследованию такие случаи распространения пламени, когда оба механизма — цепной и тепловой — играют равноправную роль. Такой случай мы имеем, например, при распространении холодного пламени углеводородов, эфиров и других органических соединений [7, 8].

Как было показано Ермаковой, Ермоловой и Нейманом [9, 10], кинетика холоднопламенного окисления метилового и этилового эфиров имеет ряд особенностей, характерных для цепных реакций. В то же время при распространении холодного пламени этилового эфира в расположенных горизонтально трубках наблюдаются конвекционные явления, связанные с разогревом реагирующего газа [11]. Наличие разогрева порядка 100°С во фронте пламени этилового эфира [12] показывает, что распространение пламени в этом случае имеет смешанный цепочечно-тепловой характер.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу исследовать зависимость фундаментальной скорости распространения пламени в воздушных смесях этилового эфира от состава смеси, давления, температуры и от примеси положительных и отрицательных катализаторов.

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Применявшаяся в настоящей работе установка лишь в несущественных деталях отличалась от установки, описанной в нашей ранее опубликованной работе [12].

Наркозный эфир обрабатывался щелочью для разложения перекисей, сульфитом для удаления альдегидов и подвергался разгонке. Для опытов применялась фракция, кипевшая в пределах 35—35,2°С при 760 мм.

Перекись этила готовилась по Байеру и Виллигеру [13] из диэтилсульфата и 12% перекиси водорода. Для опытов применялась фракция, кипевшая при 63—65°С. Тетраметилсвинец был просинтезирован по реакции Гриньяра из $PbCl_2$ и CH_3MgCl по Грюттнеру и Краузе [14]. Для опытов применялась фракция, кипевшая при 110°С.

Азот из баллона пропускался над медью при 600°С для удаления кислорода и сушился P_2O_5.

Углекислота из баллона конденсировалась в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Для опытов бралась средняя фракция.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Во фронте холодного пламени этилового эфира имеет место разогрев около 110°С. Этот разогрев может вызвать конвекцию и поэтому скорость распространения зависит от направления распространения пламени.

Нами было показано [12], как влияет конвекция на скорость холодного пламени эфира при распространении в горизонтальном направлении. При распространении пламени в вертикальной трубке сверху вниз конвекционные явления выражены чрезвычайно слабо и увеличение фронта пламени не превышает 10%. Поэтому скорость холодного пламени эфира при распространении сверху вниз с точностью около 10% равна фундаментальной скорости распространения. Влияние различных факторов на скорость холодного пламени эфира мы изучали в вертикальных трубках при распространении пламени сверху вниз.

Влияние давления, температуры, состава смеси и других параметров на фундаментальную скорость распространения холодного пламени эфира можно объяснить изменением кинетики реакции, протекающей во фронте холодного пламени.

А. Зависимость скорости распространения пламени от давления

Мы исследовали зависимость скорости распространения холодного пламени в смесях эфира с воздухом от давления при температурах от 130 до

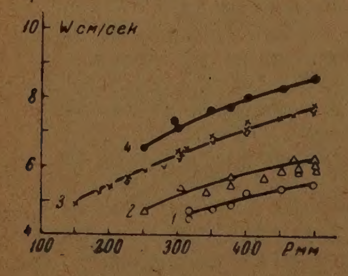


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени от давления ($\alpha = 0,2$, $d = 28$ мм). 1 — $T = 130°$ С; 2 — $T = 140°$ С; 3 — $T = 160°$ С; 4 — $T = 167°$ С

167°С. Результаты наших опытов со смесью $\alpha = 0,2$ изображены на рис. 1. Как видно из рисунка, повышение давления вызывает увеличение ско-

рости холодного пламени. Полученные нами данные хорошо описываются эмпирической формулой:

$$w=a\sqrt{p}. \qquad (1)$$

Результаты аналогичных опытов со смесями другого состава приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость скоростей распространения холодного пламени эфира от давления Диаметр трубки — 28 мм

α	T° C	$p_{мм}$	$w \frac{см}{сек}$	$w/\sqrt{p}$	α	T° C	$p_{мм}$	$w \frac{см}{сек}$	$w/\sqrt{p}$
0,1	150	300	5,5	0,316	0,5	160	350	5,8	0,310
		325	5,7	0,316			400	6,2	0,310
		400	6,5	0,324			450	6,5	0,308
		450	7,0	0,330	0,05	160	250	5,1	0,320
0,1	160	200	5,1	0,360			500	5,9	0,340
		300	6,5	0,374			350	6,5	0,344
		350	6,9	0,369			375	6,7	0,344
		375	7,2	0,372			400	7,1	0,356
		400	7,5	0,374					

Как видно из последнего столбца табл. 1, отношение $w/\sqrt{p}$ для каждой серии опытов сохраняет хорошее постоянство. Отсюда следует, что формула (1) приложима ко всем исследованным нами смесям. Величина константы a зависит от температуры и состава смеси.

Б. Зависимость скорости распространения пламени от температуры

Найденные нами скорости распространения холодного пламени эфира в смеси с коэффициентом избытка воздуха $\alpha=0{,}2$ при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость скорости распространения холодного пламени от температуры
$\alpha=0{,}2$; $d=28$ мм

T° C	Скорость распространения в см/сек		
	$p=300$ мм	$p=400$ мм	$p=500$ мм
130	4,5	5,2	5,5
140	5,1	5,8	6,3
160	6,5	7,4	8,0
167	7,2	8,0	8,6

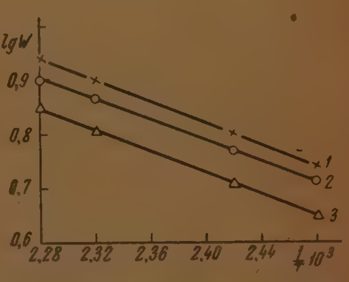


Рис. 2. Зависимости скорости распространения пламени от температуры ($\alpha=0{,}2$; $d=28$ мм). 1 — $p=500$ мм; 2 — $p=400$ мм; 3 — $p=300$ мм

Если данные, приведенные в табл. 2, изобразить в координатах $\lg w$ и $\frac{1}{T}$, как это сделано на рис. 2, то экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии. Таким образом, зависимость скорости распространения от температуры может быть выражена формулой:

$$w=Ce^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (2)$$

В случае диффузионного механизма выражение для скорости распространения пламени из соображений размерности должно иметь вид:

$$w = \sqrt{kD}, \tag{3}$$

где k — константа скорости в сек$^{-1}$ а D — коэффициент диффузии в см^2 сек$^{-1}$. Из формул (1), (2) и (3) получается следующая эмпирическая зависимость скорости распространения холодного пламени эфира от давления и температуры:

$$w = \sqrt{k_0 D p e^{-\gamma/T}} \tag{4}$$

Здесь $\gamma = E/R$.

В. Зависимость скорости распространения пламени от состава смеси

Скорость распространения холодного пламени эфира мы изучили в смесях, состав которых изменялся от $\alpha = 0{,}03$ до $\alpha = 0{,}5$. Результаты наших измерений представлены на рис. 3. Для этих опытов применялась трубка с диаметром 2,8 см и они проводились при температуре $T = 160$°С.

Как видно из рисунка, при всех давлениях максимальная скорость холодного пламени наблюдалась в смеси эфира с воздухом при $\alpha = 0{,}15$.

Г. Зависимость скорости распространения пламени от диаметра трубки

Мы определяли скорость распространения холодного пламени эфира в смеси состава $\alpha = 0{,}2$ при различных давлениях и температурах в трубках с диаметрами 2,8 и 4,0 см. Скорости распространения в этих трубках при одинаковых температурах и давлениях оказались практически равными. Таким образом, скорость распространения холодного пламени сверху вниз почти не зависит от диаметра трубки. Можно считать, что

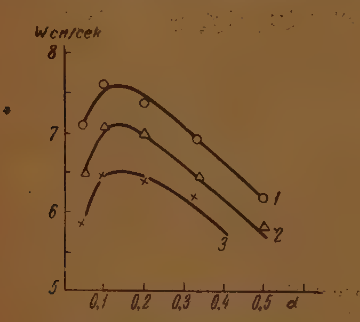


Рис. 3. Зависимость скорости распространения пламени от состава смеси ($T = 160$° С, $d = 28$ мм). 1 — $p = 400$ мм; 2 — $p = 350$ мм; 3 — $p = 300$ мм

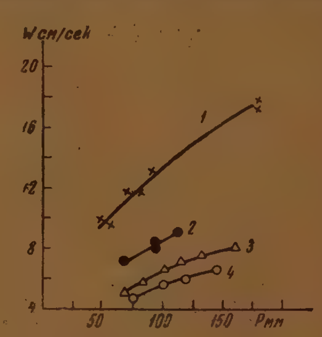


Рис. 4. Влияние N_2 и CO_2 на скорость распространения пламени этилового эфира ($T = 160$ ° С, $d = 28$ мм). 1 — $C_4H_{10}O + 1{,}2\ O_2$ ($\alpha = 0{,}2$); 2 — $C_4H_{10}O + 1{,}2\ O_2 + 2{,}5CO_2$; 3 — $C_4H_{10}O + 1{,}2\ O_2 + 4.75\ N_2$; 4 — $C_4H_{10}O + 1{,}2\ O_2 + 4{,}75\ CO_2$

экспериментально определяемая при этих условиях скорость практически равна фундаментальной скорости распространения холодного пламени эфира.

Д. Зависимость скорости распространения от примеси N_2 и CO_2

Прибавление азота или углекислого газа к смеси эфира с кислородом приводит к уменьшению скорости распространения холодного пламени.

Результаты наших опытов со смесью $C_2H_5OC_2H_5 + 1{,}2\ O_2$ и с этой же смесью с добавками азота и углекислого газа представлены на рис. 4. На оси абсцисс отложены парциальные давления эфиро-кислородной смеси (без давления инертных газов).

Сравнение кривых *3* и *4* на рис. 4 показывает, что примесь CO_2 сильнее уменьшает скорость распространения холодного пламени, чем примесь N_2.

Е. Зависимость скорости распространения пламени от примеси перекиси этила

В качестве добавки, ускоряющей образование холодного пламени эфира, мы применяли перекись этила. Примесь перекиси этила к смеси эфира с воздухом резко увеличивала скорость распространения холодного пламени. При этом пламя приобретало яркоголубую окраску, а фронт пламени суживался и делался более резко ограниченным.

Результаты наших опытов с воздушной смесью эфира при $\alpha = 0{,}2$, $p = 180$ мм и $T = 160°C$ с добавкой различных количеств перекиси этила изображены на рис. 5.

Как видно из рисунка, примесь 2,4% перекиси этила увеличивает скорость холодного пламени эфира почти в 5 раз. Ясно, что этот эффект должен быть связан с резким влиянием перекиси этила на кинетику окисления эфира, подобно тому, как эта перекись влияет на образование холодного пламени бутана [15].

Зависимость скорости холодного пламени эфира от добавки перекиси x может быть описана эмпирической формулой

$$w = \sqrt{kD(1 + \beta x)}, \qquad (5)$$

как это видно из табл. 3, где сопоставлены экспериментальные и вычисленные по формуле (5) значения w.

Таблица 3

Влияние примеси $C_4H_{10}O_2$ на скорость холодного пламени эфира

$[C_4H_{10}O_2]$ мм	$w_{эксп.}$	$w_{выч.}$	Δ
0	5,0	5,0	0
0,5	8,2	10,0	+1,8
0,8	12,8	12,0	−1,8
1,4	18,0	15,3	−2,7
1,5	15,0	15,6	+0,6
2,0	18,0	18,0	0
3,2	23,5	22,4	−1,1
4,3	24,5	25,6	+1,1

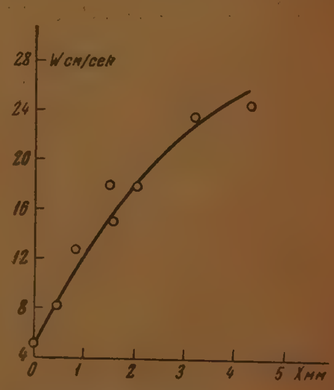


Рис. 5. Влияние добавок диэтилперекиси на скорость распространения пламени в смеси эфира с воздухом ($\alpha = 0{,}2$; $p = 180$ мм; $T = 100°C$)

Ж. Зависимость скорости распространения пламени от примеси $Pb(CH_3)_4$ и CH_3NH_2

В качестве отрицательно катализирующих реакцию добавок мы испытали тетраметилсвинец и метиламин. Влияние этих примесей на скорость распространения холодного пламени в смеси эфира с воздухом при $\alpha = 0{,}2$, $p = 180$ мм и $T = 160°C$ показано на рис. 6.

Незначительная примесь $Pb(CH_3)_4$ или CH_3NH_2 уменьшает скорость распространения пламени. Когда парциальное давление примеси достигает некоторой критической величины, распространение холодного пламени прекращается, хотя воспламенение еще имеет место.

В условиях наших опытов эта критическая величина для тетраэтилсвинца была равна 0,25 мм, а для метиламина — 0,42 мм. Если парциальное давление $Pb(CH_3)_4$ мы повышали до 0,4 мм, а CH_3NH_2 до 1 мм, то холодное пламя вовсе не образовывалось.

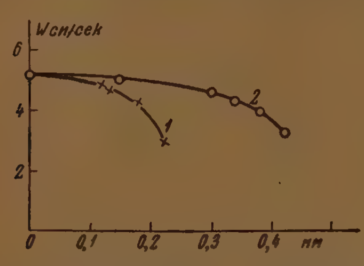


Рис. 6. Завсиимость скорости распространения пламени от добавок метиламина (кривая *2*) и тетраметилсвинца (кривая *1*) при $T = 160°$ C, $p = 180$ мм, $\alpha = 0,2$

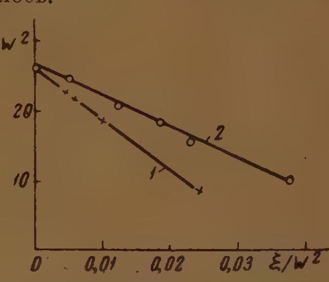


Рис. 7. Зависимость скорости распространения пламени от добавок $Pb(CH_3)_4$ (прямая *1*) и CH_3NH_2 (прямая *2*) в координатах w^2 и ξ/w^2

Механизм влияния метиламина и тетраэтилсвинца, повидимому, сводится к тому, что эти вещества реагируют с перекисями или с другими активными центрами цепной реакции окисления эфира.

В случае теплового механизма распространения пламени тепловые потери обратно пропорциональны скорости распространения. Это соображение позволило Зельдовичу [16] построить теорию пределов распространения. В нашем случае можно принять, что интегральные потери активных центров равны $\frac{a}{w^2}$, где a пропорционально концентрации отрицательного катализатора ξ.

Тогда скорость распространения пламени должна описываться формулой

$$w = w_0 \sqrt{1 - \frac{b\xi}{w^2}}. \qquad (6)$$

Если на оси ординат откладывать w^2, а на оси абсцисс $\frac{\xi}{w^2}$, как это сделано на рис. 7, то экспериментальные точки ложатся на прямые линии, что свидетельствует о применимости формулы (6). Следует отметить, что формула (6) позволяет вычислить значение скорости w на пределе распространения.

В самом деле, из этой формулы следует, что

$$w = \sqrt{\frac{w_0^2}{2} + \sqrt{\frac{w_0^4}{4} - b\xi w_0^2}}. \qquad (7)$$

На пределе распространения $b\xi = \frac{w_0^2}{4}$

$$w_{пред} = \frac{w_0}{\sqrt{2}} \cong 0,7\; w_0. \qquad (8)$$

В нашем случае $w_0 = 5$ см/сек. Значит, по формуле (8) $w_{пред}$ должно быть равно 3,5 см/сек. Опыт дает в случае примеси CH_3NH_2 $w_{пред} = 3{,}25$ см/сек, а в случае примеси $Pb(CH_3)_4$ $w_{пред} = 3$ см/сек, что очень близко к вычисленной величине.

4. ВЫВОДЫ

1. Фундаментальная скорость распространения (скорость распространения в вертикальном направлении сверху вниз) холодного пламени в смесях эфира с воздухом не зависит от диаметра трубки, а от давления и температуры зависит по закону

$$w = k\sqrt{pe^{-\gamma/T}}.$$

2. При изменении состава смеси максимум скорости распространения холодного пламени эфира соответствует $\alpha = 0{,}15$.

3. Добавки N_2 и CO_2 тормозят распространение холодного пламени эфира, причем CO_2 действует эффективнее, чем N_2.

4. Добавки перекиси увеличивают скорость распространения по формуле

$$w = w_0\sqrt{1+\beta x},$$

где x — количество добавленной перекиси.

5. Добавки тетраметилсвинца и метиламина уменьшают скорость распространения по закону

$$w = w_0\sqrt{1 - \frac{b\xi}{w^2}},$$

где ξ — количество отрицательно катализирующей добавки.

6. Полученные в работе данные показывают, что холодное пламя эфира имеет цепочечно-тепловую природу.

Институт химической физики
Академии Наук СССР и
Кафедра физической химии Горьковского
государственного университета

Поступила
2. IX. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим. **12**, 100, 1938.
2. Н. Н. Семенов, Успехи физ. наук **23**, 251, 433, 1940.
3. Н. Н. Семенов и В. Г. Воронков, Журн. физ. хим. **13**, 1695, 1939.
4. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, **10**, 1116, 1940.
5. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, ЖЭТФ **10**, 1427, 1940.
6. А. Ф. Беляев, Журн. физ. хим. **14**, 1009, 1940.
7. М. Б. Нейман, Успехи химии **7**, 341, 1938.
8. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журн. физ. хим. **7**, 88, 1936.
9. К. И. Ермакова, А. П. Ермолова и М. Б. Нейман, Журн. физ. хим. **13**, 1728, 1939.
10. К. И. Ермакова, Журн. физ. хим. **14**, 148, 1940.
11. М. Б. Нейман и Х. М. Рубина, Журн. физ. хим. **22**, 171, 1948.
12. М. Б. Нейман, Х. М. Рубина и Р. Б. Шноль, Журн. физ. хим., **22**, 1948.
13. A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **33**, 3387, 1900.
14. G. Grüttner u. E. Krause, Ber. **49**, 1416, 1916.
15. М. Б. Нейман и П. Тутакин, C. R. **205**, 278, 1937.
16. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ **11**, 159, 1941.

ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОКИРОВКОЙ

С. З. Рогинский

Все поверхностные явления чувствительны к присутствию посторонних веществ, способных поглощаться поверхностью или взаимодействовать с нею. Под влиянием поглощенных веществ изменяются электрические свойства поверхности — термоионная и фотоэлектрическая эмиссия, контактная разность потенциалов; изменяется поверхностное натяжение, сопротивление твердого тела механической обработке, адорбционные характеристики и т. д.

Каталитические свойства твердого тела в этом отношении не составляют исключения. В простейшем случае, когда имеется одно возможное направление процесса, посторонние вещества могут ускорять или замедлять течение процесса. Для более сложных процессов типично изменение химического состава продуктов реакции под влиянием добавок.

Действие примесей представляет одно из наиболее сложных явлений катализа. Под каждым из терминов: «коактивация», «промотирование» и «отравление» скрываются явления, весьма несходные по своей природе. В то же время изменения определенного типа, происходящие в твердом теле, как, например, внедрение примесей в решетку твердого тела, способны в зависимости от величины изменения и внешних условий в одних случаях вызывать повышение каталитической активности, а в других случаях ее понижение.

Неудивительно, что до сих пор нет рациональной классификации этих явлений, терминология несовершенна и противоречива, а существующие теории ограничиваются разбором частных групп явлений, входящих в эту обширную область.

Работы последнего времени показали, что и в тех случаях, когда для контактной реакции имеется одно возможное направление, существует по меньшей мере три характерных типа действия примесей:

а) Снижение активности блокировкой части поверхности посторонним веществом без изменения механизма процесса, сохраняющееся в широком диапазоне внешних условий.

б) Повышение активности под действием добавок, проявляющееся в широком диапазоне условий.

в) Симбатное изменение под действием примеси k_0 и E в уравнении константы скорости каталитической реакции $k = k_0 \exp(^{-E}/_{RT})$, приводящее к изменению характера действия примеси при достаточно значительном изменении температуры. Примесь, повышающая активность контакта при одних температурах, автоматически снижает эту активность при других температурах. Этот весьма распространенный тип действия примесей, названный нами модифицированием, был рассмотрен недавно в отдельной публикации [1]. Как правило, при определенном содержании добавки активность проходит через минимум. Добавки, которые при малом содержании вызывают увеличение k_0 и E, мы называем модификаторами первого рода, а добавки, которые при малом содержании понижают k_0 и E,—модификаторами второго рода.

В настоящей работе мы рассмотрим, каковы изменения, вносимые наличием широкого распределения участков по энергиям активации в законы действия простейшей кинетической группы контактных ядов,

блокирующих поверхность и влияющих на процесс в силу убыли числа участков, на которых протекает реакция. В этом простейшем случае действие ядов строго локализовано и они совершенно не влияют на свойства и поведение участков, оставшихся свободными. При такой блокировке однородной поверхности скорость каталитической реакции убывает прямо пропорционально Г — количеству яда, осевшего на поверхности. При этом ни тип кинетического уравнения, ни энергия активации, ни направление процесса не изменяются и единственным результатом является изменение скорости процесса в $1 - \Phi = 1 - \gamma\Gamma$ раз, где Ф — доля суммарной поверхности, занятая ядом. Коэффициент $\gamma = 1/\Gamma_{\sim}$, а $\Gamma_{\sim}$ — количество яда, требующееся для полной блокировки поверхности. При $\Gamma = \Gamma_{\sim}$; $\Phi = 1$. Значение γ и $\Gamma_{\sim}$ не должно зависеть от температуры и ни при каких условиях активность блокированного контакта не может сделаться выше активности неблокированного. Обозначим через A активность неотравленного образца и через A_{Γ}—его же активность после поглощения им количества яда Г. Буквой λ обозначим отношение

$$\lambda = A_{\Gamma}/A, \tag{1}$$

λ — удельная остаточная активность.

Введем также понятие убыли удельной активности. Для обозначения этой величины будем пользоваться буквой y. Очевидно, что y, как и λ, величина безразмерная и что

$$y = 1 - \lambda. \tag{2}$$

При отравлении однородной поверхности блокировкой должно соблюдаться равенство [3]

$$\lambda = 1 - \Phi_{\Gamma} = \Psi_{\Gamma}, \tag{3}$$

где Φ_{Γ} — доля поверхности, занятая ядом после поглощения Г его весовых единиц. Ψ_{Γ} — свободная от яда доля поверхности. При обратимости отравления однородной поверхности зависимость скорости каталитической реакции от концентрации яда должна следовать ленгмюровскому уравнению

$$w = \frac{w_0}{(1 + \pi/b_{\Gamma})^n}, \tag{4}$$

где π — парциальное давление контактного яда, b_{Γ} — его адсорбционный коэффициент и n — порядок реакции. В этом случае отравляемость должна сильно зависеть от температуры, вследствие вхождения коэффициента

$$b_{\Gamma} = b_0 \exp(-Q_{\Gamma}/RT). \tag{5}$$

Q_{Γ} — теплота адсорбции яда.

1. Понятие активности

Для количественной оценки влияния добавок на катализатор необходима количественная мера его эффективности без добавок и с добавками.

В научной и технической литературе для такой характеристики обычно пользуются понятием активности, отнесенным к некоторой стандартной величине: к одному грамму контакта, к единице объема контакта, к единице его удельной поверхности и т. д.

Понятие активности применяется различными авторами в различном

смысле. Нередко, особенно в технической литературе, в качестве меры активности пользуются выходом желаемого продукта при заданных внешних условиях. Такое определение активности не удачно. Только вдали от равновесия, т. е. при очень плохих выходах, последние при прочих идентичных условиях в первом приближении пропорциональны константам скоростей процесса на данном образце. Вблизи от равновесия, т. е. при хороших выходах, эта пропорциональность исчезает, что ясно хотя бы из того, что при установившемся равновесии разница между катализаторами полностью сглаживается. В простейшем случае выход $x \sim 1-e^{kt}$, где $k = k_{\text{прям.}} + k_{\text{обр.}}$. Рост k при заданном времени t действует как рост t, при постоянном k, асимптотически сближая x с $x_{\text{равн}}$. Если для увеличения выхода в десять раз при выходах, далеких от предельных, при постоянных внешних условиях константу скорости следует увеличить в десять раз, то это же десятикратное увеличение константы скорости по мере приближения к пределу, задаваемому ограниченностью исходного материала и равновесием, будет вызывать все меньшее и меньшее повышение выхода. Это изображено на рис. 1. В точке A отношение $C_{x_1} : C_{x_2} \simeq 10$. В точке B это же отношение равно уже только двум, а в точке C — примерно 1,2, т. е. разница в активности в десять раз увеличивает выход лишь на 20%.

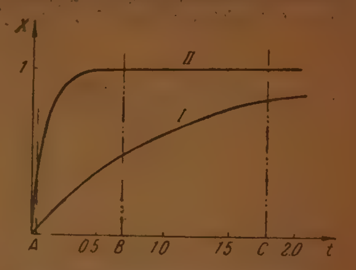


Рис. 1. Зависимость выхода от времени для случая, когда эта зависимость выражается уравнением $x = 1 - e^{-kt}$, где x — выход конечного продукта реакции, k — константа скорости процесса и t — время; I — $k=1$, II — $k = 10$

Такое сглаживание имеет место независимо от конкретного кинетического закона и от большей или меньшей обратимости процесса, так как основной причиной является наличие общего предела, к которому стремится система при катализаторах разной активности.

В более строгих работах активность часто характеризуют константой скорости изучаемого процесса. В тех случаях, когда кинетический закон точно установлен, такая характеристика несомненно полезна, но необходимо иметь уверенность в идентичности кинетических законов для сравниваемых контактов. Это нередко соблюдается в действительности. Так, например, по данным Кремер [2], Борка [3] и ряда других [4], самые различные спирты на различных оксидных катализаторах распадаются по нулевому порядку, и этот закон соблюдается при очень значительных различиях в активностях. В таких случаях поведение поверхности в целом можно охарактеризовать суммой или интегралом констант скоростей, взятым по всей поверхности. Эту сумму или соответствующий интеграл естественно принять за меру активности A в случае отравления блокировкой:

$$A = \sum \Phi_i k_i = \int \rho(k)\, k dk = K \simeq K_0 e^{-E/RT} \qquad (6)$$

Для сложных процессов возможны значительные изменения кинетики. Так, например, гидрирование этилена у разных авторов на разных контактах следует разным кинетическим уравнениям. Это же справедливо для окисления водорода на разных металлах и т. д. В таких случаях равенство или различие констант скорости мало что говорит, и одной величиной $A = K$ нельзя охарактеризовать активность. Но даже в тех случаях, когда кинетический закон сходен, оценка активности по константе скорости имеет смысл только при точной нормировке условий. Достаточно изменить температуру опыта, чтобы соотношение активностей начало изменяться в силу различий в энергиях активации. Если в одном случае:

$$A_1 = K_1 = K_{01} \exp(-E_1/RT) \tag{7}$$

и во втором случае:

$$A_2 = K_2 = K_{02} \exp(-E_2/RT), \tag{6a}$$

то Δ = отношению:

$$\Delta = \frac{A_1}{A_2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_{01}}{K_{02}} \exp\left[\frac{E_2 - E_1}{RT}\right] = K_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}} \tag{18}$$

экспоненциально меняется с температурой. Изменение температуры приводит к еще более резким изменениям в весьма распространенном случае симбатности K_0 и E_0. При этом с температурой изменяются не только

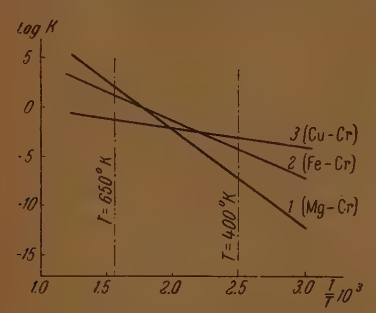


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции глубокого окисления изооктана на различных контактах от обратной температуры по данным Марголис и Тодеса. 1 — магний-хромовый катализатор, 2 — железо-хромовый и 3 — медно-хромовый

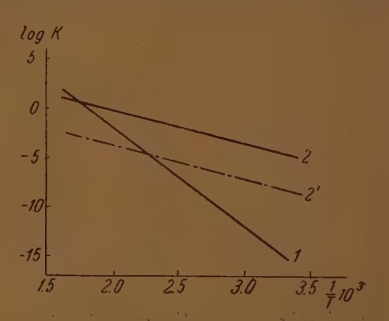


Рис 3. Зависимость $\log K$ от $\frac{1}{T}$ для реакции окисления изооктана. 1 — магний-хромовый контакт, 2 — медно-хромовый контакт, 2' — прямая (расчетная) для медно-хромового контакта с уменьшением предэкспоненциальным множителем в 5000 раз

числовые соотношения активностей, но и последовательности расположения контактов в ряд активностей.

Проиллюстрируем это графиком, заимствованным из интересного исследования Л. Я. Марголис и О. М. Тодеса [5], изучавших глубокое каталитическое окисление изооктана и циклогексана на ряде катализаторов. Для большей части контактов реакция бимолекулярна и ее скорость в широком интервале изменяется с температурой строго экспоненциально. Энергия активации изменяется от 14 000 кал/моль для активных образцов платинированного асбеста до 45 000 кал/моль для хромита меди.

На рис. 2 по оси абсцисс нанесены обратные температуры, а по оси ординат — логарифмы констант скоростей. Получающиеся прямые пересекают друг друга, поэтому при температуре 400°С ряд контактов по активности будет: медно-хромовый, железо-хромовый, магний-хромовый, а при температуре 650° — магний-хромовый, железо-хромовый и на последнем месте медно-хромовый.

В этом же случае константа скорости процесса при данном методе приготовления растет строго линейно с процентным содержанием катализатора в смешанной системе из носителя и катализатора. Достаточно увеличить количество менее активного контакта или повысить его дисперсность, чтобы прямые для соответствующего контакта поднялись с изменением расположения по активностям и возможностью новых пересечений (рис. 3).

Цифровые данные для рассмотренного примера собраны в табл. 1

Таблица 1

Энергия активации, рассчитанная из температурных коэффициентов и предэкспоненциальный множитель k_0 для различных контактов глубокого окисления (по Марголис и Тодесу)

№№ по пор.	Углеводород	Катализатор	Энергия активации в кал	Логарифм предэкспоненциального множителя k_0
1	Изооктан	Магний-хромовый	45 000	17
	Циклогексан	То же	37 000	16,4
2	Изооктан	Железо-хромовый	30 000	11
3	»	Манганит серебра	27 800	10
4	»	Медно-алюминиевый и железо-алюминиевый	16 200	6
5	Изооктан	Медно-хромовый	15 500	6,5
	Циклогексан	То же	17 600	6,5
6	Изооктан	Медно-хромовый промотированный	36 400	14
7	Циклогексан	То же	33 000	13
	Изооктан	Хромит меди	15 160	7
8	Изооктан	Платина	13 900	9

Из сказанного ясно, что, используя суммарную константу скорости для характеристики активности катализаторов, необходимо учитывать зависимость этой величины от температуры, которая в простейших случаях экспоненциальна

$$A(T) = A_0 \exp[-E/RT]. \qquad (9)$$

Однако и это не устраняет полностью всех затруднений.



Рис. 4. Два типа функций распределения по энергиям активации
I — распределение, соответствующее почти однородной поверхности, II — расширяющееся распределение

При одной и той же энергии активации и при одном и том же кинетическом законе два контакта могут существенно отличаться по набору участков, составляющих активную поверхность. Если при близком общем числе участков поверхность одного из них однородна или близка к однородности, а поверхность другого резко неоднородна, как это изображено на рис. 4, то энергии активации у них могут быть одинаковыми при рез-

ком различии в предэкспоненциальных множителях. В случаях, изображенных на рис. 5 и 6, одинаковы и энергии активации и предэкспоненциальные множители, но легко показать, что разбираемые случаи резко отличны по отравляемости и по закону действия яда, который, в частности для 5 (1), приводит к простой линейной блокировке $A = A_0 \Psi_\Gamma = A_0 (1 - \gamma\Gamma)$ для 5 (2) — к экспоненциальному падению активности, как функции Г, и для 6 (при наличии перераспределения) — к полной нечувствительности к яду [до известного предела. Еще резче различия между всеми этими случаями и случаем, когда контролирующая полоса «подвешена» вдали от края распределения (6). Таким образом, для неоднородных поверхностей знание

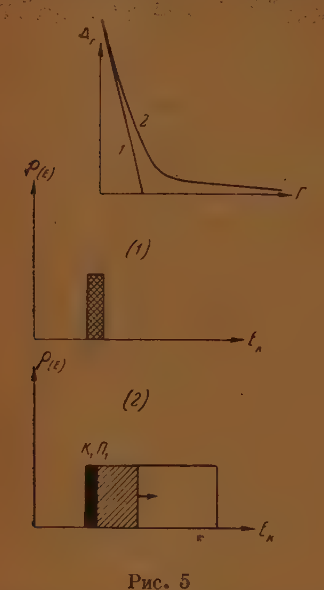


Рис. 5

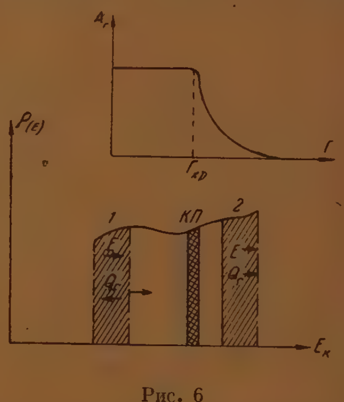


Рис. 6

Рис. 5. (*1*) Отравление однородной поверхности блокировкой. (*2*) Отравление при антибатности изменения энергии активации реакции и теплоты адсорбции яда. Заштрихованная площадь соответствует доле поверхности, блокированной ядом. Двойной штриховкой обозначена контролирующая полоса

Рис. 6. Отравление при симбатности энергии активации реакции и теплоты адсорбции яда и подвешенной контролирующей полосы

значения величин A и E при известном кинетическом законе еще недостаточно для характеристики активности, к ним необходимо добавить статистические характеристики поверхности и указания на тип контролирующей полосы [6].

Все это относится к простейшему редкому случаю, когда у каталитической реакции имеется одно единственное возможное направление и когда кинетический закон одинаков на разных катализаторах. Между тем, в общем случае на катализаторе параллельно и одновременно протекает несколько разных процессов, и следует учесть степень избирательности. Одновременно кинетика одного и того же процесса на разных контактах может иметь характерные различия.

В силу всех этих обстоятельств понятие активности катализатора лишено четкости и при сравнении резко отличных объектов отсутствуют простые кинетические величины, могущие служить количественной мерой активности. Для характеристики контакта необходимо пользоваться комплексом более дифференцированных величин.

Исходя из этих соображений, мы в этой работе отказались от статистического анализа активности в общем виде и ограничились исследованием

тех изменений кинетических характеристик контакта, которые могут быть сведены к изменениям исходного или наличного распределения участков по энергиям активации и теплотам адсорбции.

2. Разные случаи отравления

Понятие отравления почти так же широко и неопределенно, как и понятие активности. Каждый раз, когда захват готовым катализатором постороннего вещества ослабляет его каталитические свойства, принято говорить об отравлении. Но это ослабление может быть связано с различными изменениями твердого тела, оно может проистекать от различных кинетических эффектов и сопровождаться различными дополнительными особенностями. Поэтому изложению статистической теории отравления мы предпошлем анализ важнейших типичных случаев.

Сперва уточним отправные понятия:

С кинетической точки зрения нет никаких оснований проводить непреодолимую грань между влиянием добавок, захватываемых контактом в процессе приготовления, и влиянием добавок, вносимых в готовый контакт. В обоих случаях возможны случаи обратимого и необратимого ослабления каталитических свойств, в обоих случаях возможна различная топография расположения и разные состояния контактного яда. Решающим признаком является снижение каталитической способности по сравнению с ее же значением для чистого неотравленного контакта. Характерным примером захвата ядов в процессе приготовления является влияние адсорбированных солей на каталитическую активность двуокиси марганца, закиси никеля, окиси железа и некоторых других окислов по отношению к окислению окиси углерода. Чем чище окисел, тем он активнее.

По данным Фрезера, чем совершеннее освобожден окисел от солей, тем выше оказывалась активность [7]. По некоторым данным, губителен захват окислами заметных количеств сульфат-иона. Детали этого характерного примера не столь ясны, и не ясно какое влияние отмывка оказывает на общую поверхность, на среднюю дисперсность отдельных частиц, составляющих зерно, и на гигроскопичность. Вероятно, все эти три величины меняются при отмывке. В то же время очевидно, что повышение дисперсности выгодно, равно как и снижение гигроскопичности, поскольку одним из основных явлений, определяющих поведение контактов гопкалитового типа при окислении окиси углерода, является водяное отравление [8]. Не исключена возможность, что в разбираемом частном случае соли, застрявшие в твердой фазе при ее приготовлении, не столько отравляют сами, сколько повышают отравляемость окисла водою. Для внесения ясности требуются никем не проводившиеся опыты по влиянию отмывки от солей на активность окисла, высушенного до определенного стандартного уровня, по отношению к сухой смеси окиси углерода с кислородом при параллельном измерении удельных поверхностей и рентгеновской дисперсности.

В качестве второго примера своеобразного действия примесей, захваченных контактом, приведу действие сульфатов на активность некоторых контактов.

При приготовлении многих контактов из сульфатов, значительные количества последних остаются в конечном продукте. Иногда этот сульфат безвреден. Так, например, при приготовлении никелевого контакта для гидрирования жиров, отправляясь от сульфата никеля и формиата натрия (через формиат никеля), получают катализатор, который содержит весьма значительные количества сульфата натрия, но последний практически не влияет на активность готового никеля при температурах, принятых для гидрирования жиров [9]. Сходная картина, хотя и для другой реакции, наблюдается для ряда контактов шпинельного типа,

получаемых из растворов их сульфатов. По данным нашей лаборатории, хромиты железа и меди, алюминаты и ферриты ряда металлов могут удерживать в твердом состоянии значительное количество сульфатной серы без заметного ослабления их активности в отношении окислительных реакций (окисление аммиака, глубокое окисление углеводородов и т. д.). Такие частично сульфатированные контакты не уступают контактам, полученным из нитратов, в которых при температурах приготовления анион кислоты полностью разлагается.

Картина изменяется при использовании этих же контактов для дегидрирования и ароматизации углеводородов в восстановительной среде при сравнительно высоких температурах. При этом частично происходит разложение сульфатов с восстановлением трех- и двуокиси серы до сероводорода, который отравляет контакты. В этом случае между нитратными и сульфатными катализаторами имеется резкое отличие в пользу нитратных.

Приведенный пример показывает, что не всегда источником ядов является реагирующая смесь. Яды могут происходить из катализатора, из носителя, из стенок аппарата, из веществ, применяемых для обтюрации аппаратов или для смазки движущихся частей, и т. д.

С практической и препаративной точки зрения эти различия важны, так как знание источника яда необходимо для борьбы с отравлением. С физико-химической точки зрения происхождение яда, равно как и момент и условия его захвата, сами по себе не существенны, и классификацию правильнее строить, исходя из особенностей кинетического действия или из формы, в которой примесь находится в твердом теле. Мы будем далее в основном базироваться на кинетических признаках, как на более доступных для наблюдения, так как однозначное установление топографии расположения и состояния яда на работающем катализаторе представляет в большинстве случаев почти непреодолимые препятствия, и пока этими принципиально весьма важными признаками приходится пользоваться как вспомогательными.

Обычно, говоря об отравлении, имеют в виду только каталитическую реакцию. В действительности отравление еще сильнее выражено для процессов адсорбции. Легко можно себе представить каталитический процесс, совершенно не осложненный отравлением, но всякая адсорбция, начиная от быстрой и неспецифической когезионной и кончая специфичной и медленной активированной адсорбцией, неизбежно сопровождается самоотравлением, и все адсорбционные процессы чувствительны к отравляющему действию посторонних веществ. Примером может служить хотя бы резкое отравляющее действие углекислого газа и воды на активированную адсорбцию окиси углерода [10].

По механизму и характеру действия отравление специфичной адсорбции и катализа весьма близки друг другу, что естественно ввиду глубокой внутренней связи этих двух групп явлений. Для исследования отравления более простые адсорбционные процессы могут иметь преимущество перед каталитическими.

Мы рассмотрим теорию обеих групп вместе, попутно отмечая отличия, появляющиеся в редких случаях между законами отравления каталитического процесса и адсорбции. При большом сходстве законов адсорбции и десорбции естественно ожидать возможности распространения полученных результатов и на отравление при десорбции.

3. Блокировка

Наиболее простым случаем отравления является блокировка поверхности контакта. Многочисленные конкретные варианты этого широко распространенного типа отравления могут быть сведены к трем предельным, между которыми возможны переходы. Первый случай — это

микроскопическая блокировка отдельных участков без изменения свойств незанятой поверхности и ее доступности. Второй тип — макроскопическая блокировка, при которой отравление вызвано пониженной доступностью поверхности в целом, обусловленной появлением слоя (пленки) блокирующего вещества, затрудняющего доступ к активной поверхности. Третьим типом является выведение из строя целых зон поверхности, вызванное конденсацией яда в порах и капиллярах.

Примером первого типа блокировки является обратимое отравление металлических контактов парами молекулярно адсорбирующихся углеводородов без прочной связи молекул последних с поверхностью, или обратимое отравление при низких температурах сорбентов, молекулярно адсорбирующих водород метаном и азотом. Для отнесения к этому случаю отравления блокировкой обратимость и неспецифичный молекулярный характер поглощения яда не являются обязательными, но при таких особенностях поглощения яда отпадает возможность отнесения процесса к другим типам. Для этого достаточно, чтобы сочетание парциальных давлений и температур исключало конденсацию в самых узких порах.

Блокировка второго типа, несомненно, играет роль при понижении активности многих контактов в результате закоксовывания, при котором, как показывают обычные и электронномикроскопические фотографии, на поверхности катализатора образуется пористый слой углерода, толщина которого может изменяться от тысяч и десятков тысяч атомных расстояний до макроскопических, видимых глазом толщин. В этом случае вещество катализатора не участвует в образовании отравляющего слоя. Однако возможны случаи, когда поверхность контакта химически видоизменяется, результатом чего является возникновение пористой пленки, отделяющей неизмененный катализатор от реагирующих газов. Эффекты такого рода встречаются при отравлении металлических контактов кислородом, ртутью и мышьяком. Повидимому, пленочная макроскопическая блокировка в катализе встречается реже микроскопической, она не специфична для катализа и, напротив, является весьма характерной и преобладающей для химических реакций твердых тел. В частности, она играет значительную роль в коррозии и в топохимическом распаде твердых тел с образованием твердых тел и газов и т. д. Отметим также место этих эффектов в процессе приготовления катализаторов. Характерным примером отравления макроскопической блокировкой является действие твердых продуктов гидрирования олеиновой кислоты (стеариновая кислота) на никелевые контакты [11].

Третий тип отравления встречается только при достаточно низких температурах. Для него характерна прямая функциональная связь отравляющего действия вещества с его температурами кипения и с кривизною пор и капилляров, в которых происходит конденсация и весьма сильная зависимость отравления от температуры. Весьма вероятно, что многие случаи отравления водою и легко летучими отравителями при низкотемпературных газовых реакциях принадлежат к этой группе. Заметим, что блокировка третьего типа всегда обратима, а блокировка второго типа, как правило, полностью не обратима или трудно обратима. Микроскопическая блокировка может быть как обратимой, так и необратимой. Даже при однородности поверхности контакта между тремя разобранными типами блокировки имеются существенные количественные различия. В первом случае явление имеет место при количествах яда, соответствующих долям монослоя, во втором — при количествах, на порядки превышающих монослой и соизмеримых с количеством катализатора. Третий случай — промежуточный между двумя первыми; как правило, он не может дать заметных эффектов ниже монослоя и простирается на всю область от монослоя до количеств блокирующего вещества, соизмеримых с количеством катализатора.

Для неоднородных поверхностей различия между тремя типами должны делаться еще более резкими. Только первый микроскопический тип блокировки способен приводить к явлениям, характерным для поверхностей с набором разных теплот активации и адсорбции, причем граница эффективных количеств при соответствующей топографии должна лежать тем ниже, чем неоднороднее поверхность.

Напротив, как пленочная, так и конденсационная блокировка в большинстве случаев должна иметь для неоднородных поверхностей такой же характер, как и для однородных, и интересующие нас явления при этом не должны играть никакой роли или должны играть вспомогательную роль *. Поэтому при разборе блокировки в этой статье мы будем иметь в виду только микроскопическую блокировку контакта, работающего в кинетической области.

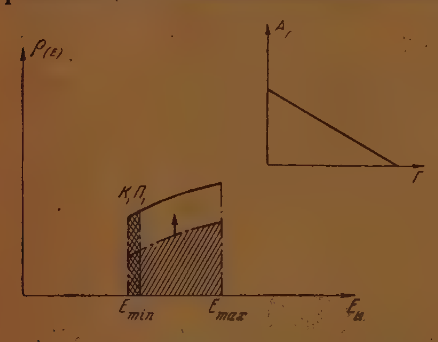


Рис. 7. Отравление блокировкой контакта с неоднородной в отношении энергии активации поверхностью в случае, когда яд равномерно распределяется по участкам всех типов. Заштрихованная часть графика отвечает доле поверхности, занятой ядом

Для микроскопической блокировки на однородных поверхностях должно быть характерным сохранение в неизменном виде кинетических характеристик процесса: энергии активации, степени селективности и величины предэкспоненциального множителя, отнесенной к единице свободной поверхности. Не должно происходить никаких изменений и в стадийном механизме процесса. При конденсационной блокировке однородных поверхностей можно ожидать сходной картины. Пленочная блокировка может делаться ощутимой только при появлении затруднений с вещественным обменом у поверхности, следовательно, только при переходе к диффузионному или смешанному диффузионно-кинетическому режиму процесса.

Микроскопическую блокировку неоднородной поверхности естественно рассматривать как фактор, изменяющий функцию распределения, не меняя свойств и поведения отдельных участков.

Несколько характерных типов изменения распределения при микроскопической блокировке изображены на рис. 7—9. Во всех случаях заштрихована часть распределения, выведенная из игры блокировкой.

В первом случае (рис. 7) все распределения равномерно снижаются, что соответствует уменьшению всех $\rho(E)$ в β раз, без изменения вида и типа кинетических интегралов.

При такой блокировке для любого типа распределения отравление должно напоминать отравление однородных поверхностей микроскопической блокировкой. Во втором случае (рис. 8) отравление должно быть резким и должно всегда сопровождаться изменением энергии активации и при большинстве видов также и предэкспоненциального множителя. Зависимость активности от количества поглощенного яда не может быть линейной. Наконец, при третьем типе микроблокровки (рис. 9)

* Каталитический процесс непосредственно связан со специфической адсорбцией химического типа. Такая адсорбция мало чувствительна к кривизне поверхности. Однако возможны случаи, когда по условиям протекания генетической реакции химический состав поверхностного слоя и его степень упорядоченности окажутся различными для пор разного диаметра. В этом случае блокировка, вызванная конденсацией, может оказывать разное влияние при малых и больших заполнениях общего объема пор конденсатом.

до известного предела поглощение яда не должно влиять ни на скорость, ни на характер процесса. Отравление должно отсутствовать. Заметим, что для конденсационной блокировки должен преобладать первый тип.

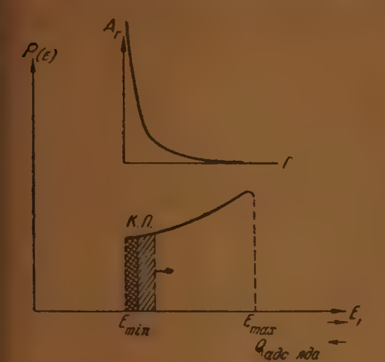


Рис. 8. Отравление блокировкой неоднородной поверхности в случае, когда яд концентрируется на самых активных участках с наименьшей энергией активации

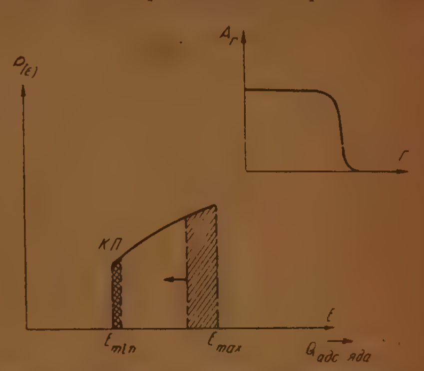


Рис. 9. Отравление блокировкой неоднородной поверхности в случае, когда яд концентрируется на наименее активных участках с максимальной энергией активации

Обращением процесса блокировки является процесс регенерации активности путем снятия блокирующего яда. При обратимости отравления эта регенерация происходит в условиях проведения процесса немедленно по удалению питающего источника яда. При необратимом или медленном обратимом отравлении это требует иных внешних условий и нередко также применения специальных химических методов разрушения блокирующих примесей. Примером может служить обработка отравленных мышьяком металлов кислотами и выжигание в кислороде углеродных пленок с поверхности катализаторов крекинга нефти.

Заметим, что на неоднородной поверхности частичное снятие блокирующего яда может приводить к возникновению «реликтовых» зон отравления, резко отличных по расположению и влиянию на активность от зон, занятых при поглощении того же количества яда чистой поверхностью.

4. Статистическая теория микроблокировки

Рассмотрим подробнее отравление микроблокировкой. Неоднородность поверхности вносит в это явление ряд новых моментов:

1) Исчезает обязательная для однородной поверхности однозначность связи между количеством блокирующего яда и величиной отравления. В качестве существенного параметра входят статистическая и геометрическая топографии размещения яда по поверхности. Располагаясь по-разному на поверхности, одно и то же количество яда может по-разному влиять на активность. В силу этого, в тех случаях, когда яд первоначально поглощается участками не на местах с максимальным адсорбционным потенциалом, действие данной порции яда, введенной в контакт, может изменяться во времени из-за перераспределения яда по поверхности. В зависимости от характера перераспределения, последнее может вызвать как усиление отравления, так и его частичное снятие.

2) В противоположность однородным поверхностям, для которых микроблокирующий яд изменяет предэкспоненциальный множитель, не-

изменяя энергии активации, при микроблокировке неоднородных поверхностей энергия активации в общем случае изменяется и зависит от характера распределения яда по поверхности.

3) Появляются новые типы изотерм отравления, т. е. функций, выражающих зависимость активности контакта от количества поглощенного яда при постоянной температуре. Для однородной поверхности при микроблокировке без побочных осложнений всегда

$$\left.\begin{array}{ll} \text{а)} & A_\Gamma = A\Psi_\Gamma = A(1-\gamma\Gamma) \\ \text{б)} & \lambda = \Psi_\Gamma = 1-\gamma\Gamma \\ \text{в)} & E_\Gamma = E = \text{const}, \end{array}\right\} \quad (10)$$

для неоднородных поверхностей, наряду с этими уравнениями, следует учесть возможность экспоненциальных $\lambda \sim e^{-\alpha\Gamma}$ дробных степенных $\lambda \sim \Gamma^{-m}$ и т. д. В то же время E делается переменной величиной, зависящей от Г. $E = E(\Gamma)$. Подробнее это разобрано в следующей статье.

4) Наконец, при микроблокировке неоднородных поверхностей исчезает возможность однозначного вывода законов отравления из одних лишь каталитических свойств контакта и его функции распределения по $E_{\text{кат}}$. Для одного и того же контакта возможны резко отличные законы отравления, связанные с возможностью разной топографии расположения этих ядов.

Общее число параметров, определяющих картину отравления для конкретной системы при микроблокировке неоднородных поверхностей велико. Существенное значение имеет:

а) Тип каталитического процесса по характеру контролирующей стадии: процессы, контролируемые обычной диффузией, турбулентной диффузией, адсорбционными или химическими этапами с дальнейшими подразделениями.

При контроле микроскопических стадий на характер отравления влияют также:

б) расположение и характер контролирующей полосы;

в) обратимость или необратимость поглощения яда;

г) степень поверхностной подвижности молекул яда;

д) отсутствие или наличие связи E контролирующей стадии с $Q_{\text{адс}}$ яда.

В последнем случае:

е) симбатность или антибатность изменения этих двух величин;

ж) кинетика поглощения яда;

з) тип функции распределения участков поверхности по энергиям активации и адсорбции.

Для исчерпывающей характеристики отравления необходимо учитывать все эти параметры. Однако в тех случаях, когда задачей исследования является установление отправных закономерностей, трудно обозримое обилие частных вариантов сводится к очень небольшому числу.

1. Некоррелированная микроскопическая блокировка, при которой яд заполняет поверхность безотносительно от активности участков. В этом случае неоднородные поверхности с успехом имитируют однородные и, как правило, следуют общеизвестным ленгмюровским уравнениям отравления блокировкой. Различия проявляются только в некоторых специальных случаях.

2. Отравление микроскопической блокировкой, при котором яд заполняет поверхность, начиная с самых активных участков. В этом случае активность быстро и круто падает с заполнением поверхности по разным уравнениям для поверхностей с разным типом распределения участков по активности.

3. Микроскопическая блокировка, начинающаяся с наименее активных участков. В этом случае естественно ожидать появления критических заполнений поверхности, ниже которых действие яда вовсе не сказывается, а выше начинает сказываться очень резко.

До сих пор в теории катализа рассматривалась, да и то весьма неполно, только блокировка второго типа. Между тем имеются все основания предполагать, что в действительности встречаются все три типа блокировки и нет основания отдавать решающее преимущество одному из них перед другими. Поэтому каждое частное исследование отравления блокировкой должно начинаться с установления типа блокировки, после чего можно применить критерии и характеристики, специфичные для данного типа.

В следующих публикациях будут выведены и обсуждены особенности каждого из перечисленных типов отравления и разобраны экспериментальные примеры, иллюстрирующие эти особенности.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
8. VIII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Журн. физ. хим. 21, 1143, 1947.
2. E. Cremer, ZS. ph. Ch. A. 144, 321, 1929.
3. А. Х. Борк и А. А. Баландин, ZS. ph. Ch. B 33, 435, 1936; А. Х. Борк, Журн. физ. хим. 13, 431, 1939 и более ранние работы.
4. H. Dose u. W. Kälberer, ZS. ph. Ch., B. 5 (3), 1920.
5. Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, ДАН 52, 1946; Изв. Отд. хим. наук. 1947.
6. С. З. Рогинский, ДАН 47, 430; 435; 497, 1945.
7. H. W. Frazer, J. phys. Chem. 35, 405, 1931, EZ; Pilzer u. Frazer, ibid. 45, 761, 1941.
8. Е. А. Алексеевский и Ф. Ю. Рачинский и др. Активная двуокись марганца, Ленинград, 1937.
9. Д. П. Добычин и С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, Журн. физ. хим. 18, 1367, 1939; Маслоб.-жир. дело 15, 13, 1939.
10. С. З. Рогинский и Я. Б. Зельдович, Acta Physicoch. 1, 596, 1934; С. Ю. Елович и В. А. Корндорф, ЖОХ 673. 1939; С. Ю. Елович и Л. А. Качур, ЖОХ, 714, 1939; С. З. Рогинский и Т. Ф. Целинская, Журн. физ. хим. 21, 919, 1947.
11. Э. Мекстед, Катализ, стр. 155, ОНТИ, Москва, 1936.

БЛОКИРОВКА КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ СОГЛАСОВАННОМ РАЗМЕЩЕНИИ КОНТАКТНОГО ЯДА

С. З. Рогинский

1. Общие особенности отравления при коррелированной блокировке

На основании анализа опытных данных представляется вероятным большое распространение поверхностей, характеризующихся набором участков с различными значениями энергии активации каталитических и адсорбционных процессов и теплот адсорбции, лежащих в широких пределах [1].

Пользуясь критериями, развитыми в наших работах, удается уточнить тип функций распределения, характеризующих такие поверхности.

Весьма вероятно, (особенно после работы Волькенштейна [2]), что наряду с неоднородностью поверхности, при не слишком малых заполнениях поверхности молекулами, связанными с ней химическими силами, необходимо учитывать также наличие сил отталкивания; однако до сих пор ни в одном случае не удалось привести убедительных данных в пользу их реального влияния на каталитические процессы. Поэтому при нынешнем уровне наших знаний о процессах на активных поверхностях теорию последних естественно строить, отправляясь от модели широконеоднородной поверхности, применяя к ним методы математической статистики. До самого последнего времени эти концепции и методы практически не затрагивали явлений отравления катализаторов. Единственным исключением является работа Кубокавы [3], известная нам только по кратким рефератам.

В предыдущих публикациях были разобраны основные типы отравления поверхности блокировкой [4,5,6] и изложена теория микроблокировки при расположении яда на поверхности, не согласованного с активностью участка [7]. В настоящей статье основное внимание уделено более важному типу отравления микроблокировкой при согласованном расположении яда. Для однородной поверхности с энергией активации E скорость контактного процесса как на чистой, так и на отравленной поверхности может быть выражена произведением из $k_i = k_0 \exp(-E_i/RT)$ на величину поверхности, приходящейся на долю этих участков $S(E_i)$, и на произведение объемных концентраций веществ, входящих в состав переходного комплекса $\Pi c_A^a \cdot c_B^b \ldots$ Степени a, b и т. д. отражают состав комплекса по веществам A, B и т. д. Кроме этого, входит еще множитель γ^n, т. е. доля свободной поверхности в степени, равной числу участков поверхности, входящих в состав переходного комплекса. Наличие яда изменяет γ по-разному для обратимого и необратимого отравления. Для неоднородной поверхности, отправляясь от этого, каталитическую активность можно записать как интеграл от произведения $S(E) \cdot k(E) \cdot \gamma^n$. Дифференцируя это произведение по E, легко найти экстремальные точки и значения E для участков, играющих основную роль в работе отравленного контакта (1).

Для поверхностей с широким распределением по энергиям активации каталитического процесса в большинстве случаев характерно наличие контролирующей группы участков с энергиями активации, лежащими **в узких пределах** [8].

На графике распределения этой группе эквивалентна узкая контролирующая полоса, которая может располагаться вплотную к одному из краев распределения или, отрываясь от края, приобретать подвижность.

Ширина контролирующей полосы в каталитической кинетике измеряется 2—4 RT. В большинстве случаев работа участков всех типов может быть заменена работой узкой полоски, имеющей ширину этого порядка RT и высоту ρ_{E_1}, где E_1— теплота активации у края распределения.

Коррелированным расположением блокирующего яда мы будем называть всякое расположение, при котором вероятность заполнения ядом для участков, обладающих разной каталитической активностью, различна, в силу чего имеет место определенная последовательность их блокировки. В простейшем случае это равноценно различиям в вероятности заполнения участков с разными значениями энергии активации каталитического процесса.

В тех случаях, когда поглощение яда обратимо или когда при необратимости поглощения происходит перераспределение яда в соответствии с его теплотой адсорбции $Q_Г$, для появления корреляции требуется наличие функциональной связи между энергией активации каталитического процесса на данном участке и теплотой адсорбции на нем

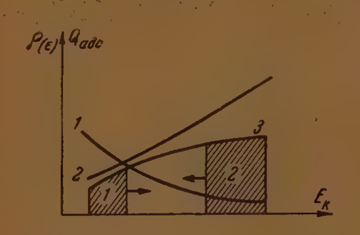


Рис. 1. Симбатность *2* и антибатность *1* $Q_{адс}$ с E_k и вытекающие из них два типа размещения контактного яда на графике распределения

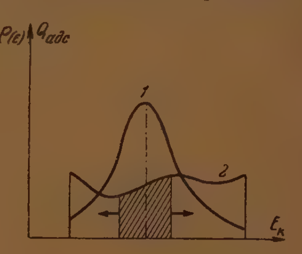


Рис. 2. Сложный случай корреляции $Q_{адс}$ с E_k, при котором $Q_{адс}$ максимально при определенном промежуточном значении E_k, и вытекающее из этого размещение блокирующего яда на графике распределения

контактного яда. Причину появления такой функциональной связи естественно искать в корреляции теплот адсорбции яда с теплотой образования поверхностного переходного комплекса. В наших работах по адсорбции смесей [9] была показана возможность существования как симбатного, так и антибатного хода теплот адсорбции разных веществ. Сходным образом при корреляции теплоты адсорбции яда с энергией активации каталитического процесса естественно допустить возможность симбатного и антибатного хода (рис. 1). Нельзя полностью исключить и более сложную корреляцию, вроде изображенной на рис. 2.

При любом типе корреляции группа участков с определенным значением $Q_{адс.}$ яда занимает определенное место на графике распределения по энергиям активации каталитического процесса.

Для любой последовательности заполнения участков при практически необратимом закреплении адсорбированных молекул, протекающем без перераспределения, величина теплоты адсорбции не имеет значения. Эта последовательность задается относительными скоростями адсорбции, которые в простейшем случае определяются величинами энергии активации. Следовательно, возможна кинетическая кор-

реляция, основанная на функциональной связи энергий активации каталитического процесса, с энергией активации процесса поглощения яда хотя бы по одному из типов, показанных на рис. 3 *.

Первый и наиболее опасный для катализа тип корреляции — это заполнение участков, начинающееся с контролирующей группы. При этом легко возникают условия, при которых основным эффектом блокировки является смещение контролирующей полосы в сторону более высоких E. Величина этого изменения ΔE будет определяться видом функции $E_\Gamma = E\ (\Gamma)$, а влияние на активность—результатами подстановки этой функции в выражение:

$$A\ (\Gamma) \cong A_0 e^{-E/RT} \cong k_0\ \rho_{E_1} e^{-E/RT} \cong \cong A_0 e^{-E_\Gamma/RT}. \qquad (1)$$

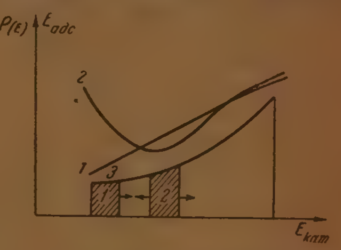


Рис. 3. 2 случая корреляции $E_{адс}$ с E_k и размещение яда, вытекающее из этой корреляции

В качестве следующего приближения следует учитывать влияние на A изменения ρ_{E_1}, полностью отсутствующего только у равномерных распределений.

Характер весовых изотерм отравления различен для процессов с подвижной полосой, расположенной с края распределения и процессов с подвешенной контролирующей полосой [5].

В первом случае срезание распределения со стороны малых E перемещает контролирующую полосу (рис. 4), не меняя ничего в кинетике процесса, которая попрежнему определяется характером процесса на узкой, хотя и другой группе участков и соотношением энергии активации с тепловыми эффектами адсорбционных процессов Ширина контролирующей полосы остается порядка нескольких RT. Точное значение ширины зависит от типа реакции и от происхождения корреляции.

В случае подвешенной полосы срезание распределения не только перемещает ее положение, но и может лишить ее подвижности (рис. 5), точнее, способности перемещаться при изменении концентрационного произведения $\Pi c_i^{\nu_i}$. Поэтому исчезает причина дробных порядков, отображающих перемещение контролирующей полосы с изменением $\Pi_{c_i}^{\nu_i}$. С момента начала заметной блокировки контролирующая группа располагается вплотную к полосе отравления, в силу чего появляется возможность нулевых порядков по компонентам, участвующих в образовании переходного комплекса.

Обозначим Q_x пограничное значение теплоты образования промежуточного химического переходного комплекса. По нашей теории [4] симбатность Q_x с E каталитического процесса является предпосылкой появления подвешенной контролирующей полосы и дробных порядков по парциальным давлениям компонентов реакции **. Чем шире полоса, занятая ядом, тем шире область нулевого порядка, обусловленного иммобилизацией подвешенной полосы. Последний сохраняется во всем интервале концентрации компонентов, соответствующих значениям Q_x при двух крайних границах полосы отравления.

---

* При кинетической корреляции возможны вторичные изменения активности отравленного контакта и другие осложнения, связанные с последующим переходом блокирующего яда на участки с более выгодными значениями Q. Непосредственный эффект яда и закон его действия не зависят от причины, вызывающей корреляцию а только от характера этой корреляции.

** Имеется и второй механизм, приводящий к дробным порядкам, это отравление поверхности некоторым промежуточным веществом, находящимся в полуравновесии с конечными продуктами процесса или с его исходными веществами.

На рис. 6 кривые *1*, *2* и *3* соответствуют возрастающей ширине полосы отравления. Связь с этой полосой более наглядна на рис. 7, на котором по оси абсцисс отложены значения Q_x, соответствующие границе, отделяющей участки, занятые переходным экзотермическим комплексом от свободных участков в отсутствие яда.

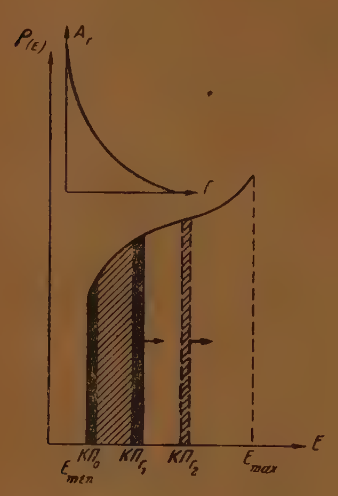


Рис. 4. Изменение E контролирующей полосы при росте количества адсорбированного яда и вызванное этим падение активности. На неотравленном контакте контролирующая полоса расположена при E_{min}. Яд блокирует поверхность, начиная с наиболее активных участков

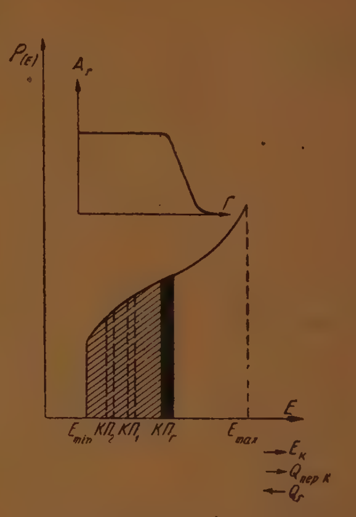


Рис. 5. Блокировка поверхности в координатах ρ и $E_{кат}$ при процессе, протекающем с подвешенной контролирующей полосой. Пунктиром показаны положения контролирующей полосы при значениях концентрационного произведения 1 и 2 для неотравленной поверхности. В силу блокировки, захватившей все распределение от E_{min} до $E_{контр.\ пол.}$, контролирующие полосы *1* и *2* не могут быть реализованы. Сверху зависимость A от Г при таком сочетании условий

На этих графиках рельефно видна возможность резкой отравляемости контакта при одних концентрациях реагирующих веществ и при одних температурах и отсутствие отравляемости при других концентрациях и температурах. Для того чтобы заметить последнюю, могут потребоваться очень широкие вариации концентрации. Более обычны вариации количества яда при постоянном или слабо меняющемся значении $\Pi c_i^{\nu_i}$. При этом, в зависимости от начальных постоянных значений концентрационного произведения Π_x и температуры, определяющих положение контролирующей полосы, проявление отравляющего действия может начаться сразу или начиная с некоторого критического значения $\Gamma_{кр}$.

Последнее значительно вероятнее, так как точное совпадение участков, наиболее восприимчивых к яду, с участками, контролирующими процесс, при данном случайном сочетании концентраций и температур не очень вероятно. Подчеркнем своеобразие основного эффекта — наличия количеств и области концентрации яда, в которой он не влияет скорость. Такого рода явления, повидимому, встречаются в промыш-

ленном катализе, но не привлекли внимания кинетиков. Исключением являются старые работы Бредига [10] по неорганическим энзимам и работы Русселя и Геринга [11] 1935 г.

Продолжая качественный обзор типов отравления микроблокировкой, рассмотрим случай корреляции, невыгодный в смысле отравления. Представим себе распределение, при котором блокирующий яд заполняет поверхность, начиная с участков, расположенных в стороне

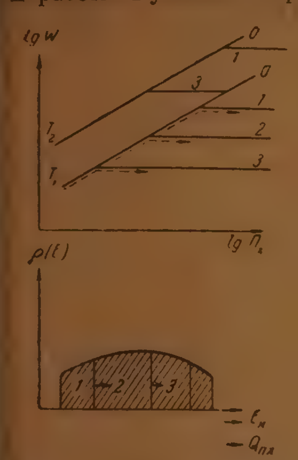


Рис. 6. Наверху зависимость скорости от концентрационного произведения при двух температурах и трех заполнениях ядом (Г) в логарифмических координатах; $\Gamma_3 > \Gamma_2 > \Gamma_1$; $T_2 > T_1$. Внизу размещение контактного яда на графике $\rho(E)$ при тех же трех Г

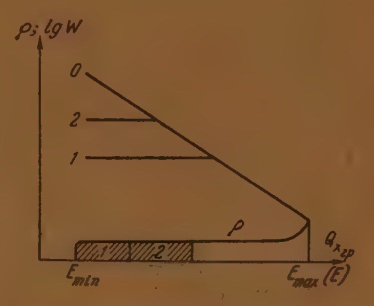


Рис. 7. Тот же тип отравления, что и на рис. 6, но в качестве независимой переменной взято граничное значение Q_x при заданной степени отравления

от контролирующей полосы. При неподвижности последней это резче всего выражено в случае, когда яд начинает оккупацию распределения с противоположного конца (рис. 8). При таких соотношениях, до тех пор пока зона «оккупации» не подойдет вплотную к контролирующей полосе, скорость процесса будет постоянной. На кривой $A = A(\Gamma)$ этому соответствует горизонтальный участок. По достижении контролирующей полосы начинается резкий спад активности примерно по уравнению:

$$A = A_0(1 - \gamma\Gamma) \qquad (2)$$

с очень высоким γ, так как общее число участков в зоне постоянно и невелико. При $\Gamma_{кр.}$ кривая имеет перелом — это критическое значение количества яда, необходимое для начала блокировки. Оно должно быть близко к Γ_∞, соответствующему монослою, и должно слабо зависеть от температуры.

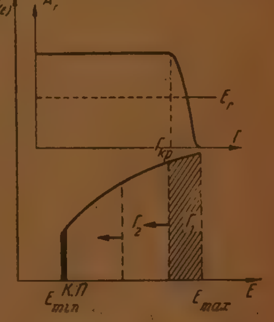


Рис. 8. Отравление, начинающееся с наименее активных участков при неподвижной контролирующей полосе

На всем протяжении изотермы отравления от $\Gamma = 0$ и до $\Gamma = \Gamma_\infty$ энергия активации и тип кинетического уравнения должны оставаться почти неизменными. В качестве экспериментального примера изотерм отравления такого типа приведем отравление медных контактов гидрирования закисью азота [11] (рис. 9).

Постоянство энергии активации не обязательно при плохо корре-

рованном отравлении подвижной контролирующей полосы. Для последней плохая корреляция должна быть весьма характерной, поскольку как при симбатности, так и при антибатности изменений E с теплотой адсорбции (или с E прочно поглощаемого яда) блокировка начинается с одного из краев распределения.

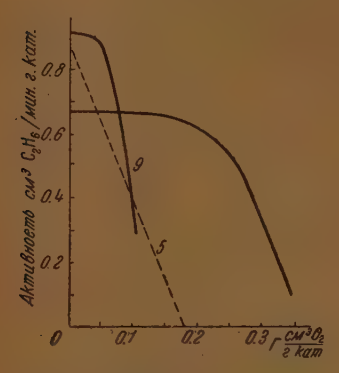


Рис. 9. Изотермы отравления медного контакта закисью азота по данным Русселя и Геринга; сплошные кривые относятся к отравлению окисью азота; пунктирная кривая — к отравлению кислородом

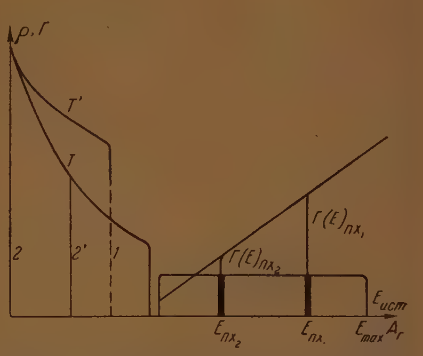


Рис. 10. Отравление процесса, характеризующегося подвешенной контролирующей полосой и начинающееся с участков с минимальными энергиями активации. Показана зависимость A от Г при двух значениях (кривые *1* и *2*) концентрационного произведения $\Pi_{x_1} > \Pi_{x_2}$. Кривая *2'* соответствует тому же значению Π_x, что и кривая *2*, но при более высокой температуре. Справа зависимость истинной энергии активации контролирующей полосы от Г для равномерного распределения

Допустим, что этот край соответствует минимальным E (рис. 10). Тогда до некоторого Г активность A постоянна и после достижения этого Г начинается резкий спад, обусловленный смещением контролирующей полосы в сторону более высоких E. Форма кривой после достижения точки перелома должна зависеть от типа функции $\rho(Q)$. С момента пересечения зоны отравления с контролирующей полосой дробные порядки сменяются нулевыми, и вхо́дят в силу особенности, изложенные выше для случая коррелированного отравления. При заданном Г, сместившем контролирующую полосу, чувствительность к яду исчезает при достаточно резком снижении концентрации реагирующих веществ и их произведения Π_x. Одновременно с этим при достаточно низком Π_x, несмотря на занятие части поверхности ядом, должна восстанавливаться прежняя «дробная» кинетика. Сходное влияние при заданном Г должно оказывать повышение температуры, поскольку оно также смещает контролирующую полосу к более высоким E.

Рассмотрим, каковы будут особенности отравления при блокировке, начинающейся с участков с максимальными значениями E и Q_x. В этом случае действие яда на реакцию начинается с самых насыщенных и прочно адсорбирующих участков и достигает контролирующей полосы только после заполнения всей части распределения, лежащей справа. С момента достижения контролирующей полосы начинается резкое отравление, которое отодвигает эту полосу к малым E и малым Q_x тем дальше, чем больше будет поглощенное количество яда Г. Закон изменения активности определяется видом функции $\rho(E)$ и характером связи E с Q_x.

При каждом заданном значении Г существует некоторое минимальное значение $П_x$, выше которого яд перестает действовать. Для преодоления отравления при заданной величине Г выгодно повышать $П_x$ и понижать температуру (рис. 11). Характерно наличие критических значений $П_x$ и Г для перехода от практической неотравляемости к очень резкому отравлению. В этом отношении явление по характеру очень

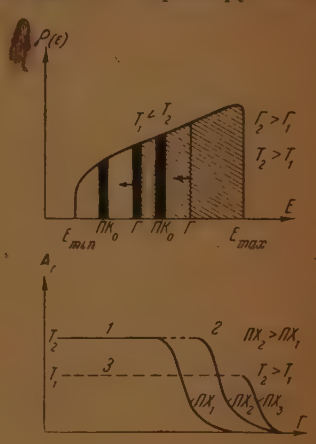


Рис. 11. Отравление, начинающееся с участков с максимальными E при подвешенной контролирующей полосе. Сверху положение этой полосы ($ПК_0$) на неотравленной поверхности при двух температурах и положение той же полосы при T_2 для поверхности, отравленной определенным количеством яда. Снизу весовые изотермы отравления для двух значений концентрационного произведения $П_x$ при T_2 (кривые *1* и *2*). Кривая *3* соответствует более низкой температуре при $П_x$,

похоже на предыдущее. Однако различие между этими двумя случаями велико: а) сходные эффекты вызываются изменениями температуры и концентрационной дроби в противоположных направлениях; б) в случае первоначального заполнения участков с минимальными E и Q на отравленном контакте каталитический процесс идет по нулевому порядку. В случае первоначального заполнения с максимальными E и Q на отравленных контактах процесс должен следовать вант-гоффовским уравнениям со степенями, отображающими состав переходного комплекса; в) истинная энергия активации при отравлении в первом случае растет, а во втором — падает.

На рис. 11—13 изображены основные особенности второго случая. Эти рисунки интересно сравнить с графиками для заполнения распределения со стороны малых E и Q (рис. 10).

Приведенные рассуждения и графики дают достаточное представление об особенностях отравления неоднородных поверхностей при микроблокировке, когда в качестве отправной величины берется количество поглощенного яда.

Вывод более строгих аналитических уравнений для всех рассмотренных случаев не представляет больших трудностей, однако, во избежание загромождения изложения большим количеством частных уравнений, мы ограничимся здесь выводом уравнения для изотерм и изобар отравления разбором способов определения ρ (E) из изотерм и изобар для случая поглощения яда, начинающегося с наиболее активных участков.

2. Весовые изотермы при начале отравления наиболее активных участков

Во всех случаях, когда заполнение поверхности начинается с наиболее активных участков, можно ожидать сходных законов изменения активности с заполнением поверхности ядом независимо от причин, вызывающих такую последовательность блокировки и ее механизма.

Необходимо только, чтобы уменьшение равновесного содержания переходных комплексов на наиболее активных участках, вызванное занятием их ядом, снижало A_0 сильнее, чем рост E снижает exp $(-E/RT)$.

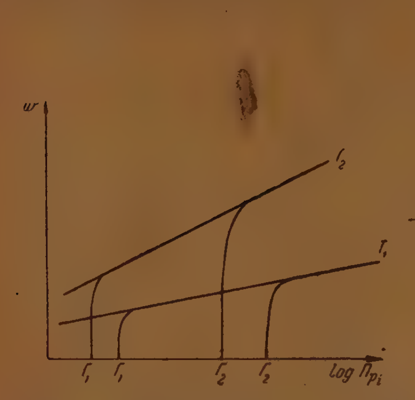


Рис. 12. Кинетика процесса в логарифмических координатах на неотравленной, на слабо и сильно отравленной поверхности. Тип отравления тот же, что и на рис. 11

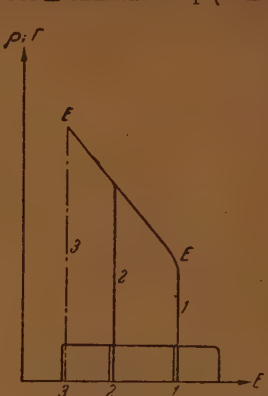


Рис. 13. Зависимость истинной энергии активации от Г при трех разных положениях контролирующей полосы, вызванных различиями в величине Π_x. Тип отравления тот же, что и на рис. 11 и 12

В кинетическом отношении, начиная с момента блокировки первоначальной контролирующей полосы, все многообразие случаев сводится к двум (при исчезновении дробных степеней): 1) вант-гоффовская кинетика и 2) нулевые порядки по всем компонентам, входящим в состав переходного комплекса.

Первый случай соответствует адсорбционному или химическому контролю без самоотравления, второй — десорбционному контролю как при симбатности, так и при антибатности E и Q (напомним, что на неотравленных поверхностях симбатность E и Q приводит к дробным степеням). В обоих случаях для всех участков поверхности справедливы одни и те же кинетические уравнения соответственно:

$$\text{а)}\quad w_i = k_i\, p_A^{a}\, p_B^{b} = k_i \Pi\, p_j^{i} \tag{3}$$

$$\text{б)}\quad w_i = k_i = k_0 \exp\left[-E/RT\right] \tag{4}$$

В первом случае скорость процесса для всей поверхности изобразится уравнением (5) и во втором уравнением (6)

$$w = \Pi p_j^{i} \int\limits_{k_{\min}}^{k_{\max}} \rho(k)\cdot k dk = K\, \Pi p_j^{i}. \tag{5}$$

Во втором случае

$$w = K = \int\limits_{k_{\min}}^{k_{\max}} \rho(k)\, k dk. \tag{6}$$

Значение k_{max} в этих интегралах не совпадает со значением k_{max} для чистой поверхности, так как блокировка ядом перемещает нижнюю границу E и тем самым понижает и значение k_{max}.

Примем для простоты, что границы между отравленными и неотравленными участками вертикальны.

Обозначим $E_Г$ минимальное значение E на незанятой части поверхности, содержащей в целом количество яда Г. Очевидно, что заданное весовое количество яда Г соответствует интегралу

$$Г \cong \gamma_1 \int_{E_{min}}^{E_Г} \rho(E)\,dE, \tag{7}$$

который может получиться как при антибатности E каталитической реакции с теплотой адсорбции яда, так и при симбатности E каталитической реакции и E адсорбции яда.

В первом случае одновременно:

$$Г \cong \gamma_2 \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \rho(Q)\,dQ. \tag{8}$$

Во втором:

$$Г \cong \gamma_1 \int_{E_{a_{min}}}^{E_{a_Г}} \rho(E_a)\,dE_a. \tag{9}$$

Когда известна зависимость $E_{кат}$ от Q яда или $E_{кат}$ от $E_{адс}$ яда, нетрудно перейти от E_a и $Q_Г$ к $E_Г$. Для конкретности рассмотрим степенное:

$$\rho(E) = HE^n$$

и показательное:

$$\rho(E) = He^{\alpha E}$$

распределения по энергиям активации.

В первом случае:

$$Г = \frac{H}{n+1} E_Г^{n+1} - \frac{H}{n+1} E_{min}^{n+1} \tag{10}$$

или

$$E_Г = \left(E_{min}^{n+1} + \frac{n+1}{H} \cdot Г\right)^{\frac{1}{n+1}} = \left(E_{min}^{n+1} + \beta Г\right)^{\frac{1}{n+1}}. \tag{11}$$

Во втором случае:

$$Г = \frac{H}{\alpha} e^{+\alpha E_Г} - \frac{H}{\alpha} e^{+\alpha E_{min}}, \tag{12}$$

откуда

$$E_Г = \frac{1}{\alpha} \ln \left[e^{+\alpha E_{min}} + \frac{\alpha Г}{H}\right] = \frac{1}{\alpha} \ln \left[e^{+\alpha E_{min}} + \beta Г\right]. \tag{13}$$

Для перехода от абсолютных активностей к относительным воспользуемся общим уравнением

$$A = M_1 k_1 = M_1 k_0 e^{-E_1/RT}. \tag{14}$$

Из сказанного выше о влиянии Γ на E следует, что

$$A(\Gamma) = M_{1\Gamma} \cdot k_0 \exp\left[-E_\Gamma / RT\right]. \quad (15)$$

Сперва не будем вовсе учитывать изменения M_1 при отравлении. Тогда

$$A(\Gamma) \cong M_1 k_0 \exp\left[-E_\Gamma / RT\right] \quad (16)$$

и безразмерная остаточная активность

$$\lambda = \frac{A(\Gamma)}{A} \cong \exp\left[\frac{-E_\Gamma + E_{\min}}{RT}\right] \quad (17)$$

Подставляя для E_Γ его конкретные значения для разных типов распределения, легко получить весовые изотермы отравления. Так, пользуясь уравнениями (11), получаем для степенного распределения:

$$A(\Gamma) \cong A_{0\Gamma} \exp\left[\frac{-(E_{\min}^{n+1} + \beta\Gamma)^{\frac{1}{n+1}}}{RT}\right], \quad (18)$$

$$\lambda(\Gamma) \cong \exp\left[\frac{-(E_{\min}^{n+1} + \beta\Gamma)^{\frac{1}{n+1}} + E_{\min}}{RT}\right]$$

и

$$RT \ln \lambda \cong E_{\min} - \left[E_{\min}^{n+1} + \beta\Gamma\right]^{\frac{1}{n+1}}. \quad (19)$$

Уравнение (19) можно преобразовать в (19a)

$$\left[E_{\min} - RT \ln \lambda\right]^{n+1} = E_{\min}^{n+1} + \beta\Gamma. \quad (19a)$$

В этом уравнении неизвестны только n и β. Испробовав ряд значений n, можно проверить, имеются ли основания трактовать распределение по Q_Γ как степенное, и какие n дают наиболее удовлетворительные результаты.

От степенного распределения легко перейти к равномерно неоднородному и линейному. В первом случае $n=0$ и вместо (18), (19) и (19a) получаем

$$A(\Gamma) \cong A_{0\Gamma} \exp\left[-\frac{E_{\min} + \beta\Gamma}{RT}\right] = Ae^{-\delta\Gamma} \quad (20)$$

или

$$RT \ln \lambda = -\beta\Gamma \quad (21)$$

и, наконец,

$$\Gamma = -\frac{RT \ln \lambda}{\beta}. \quad (21a)$$

Во втором случае $n = 1$

$$(E_{\min} - RT \ln \lambda)^2 = E_{\min} + \beta\Gamma \quad \text{и} \quad A_\Gamma = A_{0\Gamma} \exp\left[\frac{-(E_{\min}^2 + \beta\Gamma)^{1/2}}{RT}\right].$$

Переходим к показательному распределению. В этом случае по уравнению (13), заменив $E_{\min}$ на E_Γ, получаем:

$$A(\Gamma) \cong A_{0\Gamma} \exp\left[-\frac{1}{\alpha RT} \ln(e^{+\alpha E_{\min}} + \beta\Gamma)\right] =$$

$$= \frac{A_{0\,\Gamma}}{(e^{+\alpha E_{\min}} + \beta\Gamma)^{1/\alpha RT}} = \frac{A_{0\,\Gamma}}{R^m}, \tag{22}$$

где $R = e^{+\alpha E_{\min}} + \beta\Gamma$ и $m = \frac{1}{\alpha RT} > 1$, поскольку $\alpha RT < 1$.

Для сравнения с экспериментом уравнению (22) удобнее придать вид:

$$\frac{1}{(A_\Gamma)^{1/m}} = \frac{\exp(\alpha E_{\min})}{(A_{0\,\Gamma})^{1/m}} + \frac{\beta}{(A_{0\,\Gamma})^{1/m}} \cdot \Gamma \tag{22a}$$

или

$$\frac{1}{(A_\Gamma)^{1/m}} = C_1 + \beta' \Gamma, \qquad \text{и} \tag{22б}$$

где

$$\beta' = \frac{\beta}{(A_{0\,\Gamma})^{\alpha RT}}.$$

Полученные уравнения игнорируют зависимость A_0 от E_Γ. Для равномерного распределения такая зависимость отсутствует. Как будет видно из дальнейшего, для степенного она невелика при любых n и только для показательного распределения получающаяся неточность велика и необходимо решить точнее отправную задачу.

Для этого вернемся к исходным интегралам (5), (6). Очевидно, что

$$A = K = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \rho(k)\, k\, dk. \tag{23}$$

При определении K для неотравленного контакта верхняя граница интегрирования равна k_1. Для отравленных контактов верхняя граница иная: k_1 заменяется $k_\Gamma < k_1$. Решим это уравнение для интересующего нас распределения. Для этого перейдем от $\rho(E) = He^{+\alpha E}$ к $\rho(k)$. Как отмечалось в наших работах,

$$|\rho(k)| = \rho(E)\frac{dE}{dk}, \tag{24}$$

откуда

$$\rho(k) = RT\rho\left[-RT\ln\frac{k}{k_0}\right]\cdot\frac{1}{k}, \tag{25}$$

или

$$dA = \rho(k)k\,dk = RT\rho\left(-RT\ln\frac{k}{k_0}\right)dk = RTH \quad e^{-\alpha RT \ln k/k_0}\cdot dk. \tag{26}$$

Это приводит к следующему выражению для A:

$$A = HRT\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} e^{-\alpha RT \ln k/k_0}\cdot dk = HRT\int_{k_{\min}}^{k_{\max}}\left(\frac{k}{k_0}\right)^{-\alpha RT} dk =$$

$$= HRT\,k_0^{\alpha RT}\int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^{-\alpha RT}\,dk. \tag{27}$$

Интегрирование дает

$$A = HRTk_0^{\alpha RT}\left|\frac{k^{1-\alpha RT}}{1-\alpha RT}\right|_{k_{\min}}^{k_{1\max}} = \frac{HRTk_0^{\alpha RT}}{1-\alpha RT}\left|k^{1-\alpha RT}\right|_{k_{\min}}^{k_{\max}} =$$

$$=\frac{HRTk_0}{1-\alpha RT}\left[e^{-\frac{E_{\min}(1-\alpha RT)}{RT}}-e^{-\frac{E_{\max}(1-\alpha RT)}{RT}}\right].\tag{28}$$

При мало-мальски значительной ширине работающего распределения второй член в квадратных скобках много меньше первого, в то же время $\exp\left[\frac{-E}{RT}(1-\alpha RT)\right]=e^{+\alpha E}\cdot e^{-E/RT}$. Поэтому (28) преобразовывается в (29):

$$A\simeq HRTk_0\frac{e^{+\alpha E_{\min}}\cdot e^{\frac{-E_{\min}}{RT}}}{1-\alpha RT}=A_0e^{\frac{-\delta E_{\min}}{RT}}=\frac{HRT\,e^{+\alpha E_{\min}}}{1-\alpha RT}k_{\max},\tag{29}$$

где $k_{\max}=k_1$ — константа скорости наиболее активных из работающих участков. Иными словами

$$A\simeq M_1k_{\max}=M_1k_0e^{-E_{\min}/RT}\tag{30}$$

где

$$M_1=\frac{HRTe^{+\alpha E_{\min}}}{1-\alpha RT}.\tag{30a}$$

Это выражение, с заменой везде $E_{\min}$ на E_Γ, являющейся минимальной энергией работающих участков отравленного контакта, прямо приводит к уточненному уравнению для $A(\Gamma)$ отравленных поверхностей с показательным распределением участков по E:

$$A(\Gamma)=\frac{HRTe^{+\alpha E_\Gamma}}{1-\alpha RT}\cdot k_0e^{-E_\Gamma/RT}=A_0^*\exp\left[\frac{\delta E_\Gamma}{RT}\right].\tag{31}$$

$$\text{с}\ A_0^*=RTH\frac{k_0}{1-\alpha RT}=HRTk_0\delta^{-1}\ \text{и с}\ \delta=1-\alpha RT.$$

Деля на $A=A_0^*\exp\left[-\frac{\delta E_{\min}}{RT}\right]$, получаем λ:

$$\lambda=\exp\left[-\frac{\delta}{RT}(E_\Gamma-E_{\min})\right].\tag{32}$$

Ясно, что учет зависимости A_0 от Γ в случае поверхностей с показательным распределением участков по E не меняет вида весовых изотерм, а вносит только в них поправочный коэффициент δ, превращающий RT^{-1} в δ/RT. В силу этого в уравнениях (22), (22а) и (22б) $m=(\alpha RT)^{-1}$ заменится на

$$m^*=\frac{\delta}{\alpha RT}=\frac{1-\alpha RT}{\alpha RT}=m-1.$$

В конечном итоге получаем уравнения

$$A(\Gamma)=\frac{A_0^*}{R^{m^*}},\tag{33}$$

$$(A_\Gamma)^{-1/m^*}=C_1+\beta'\Gamma,\tag{33a}$$

$$\lambda=\frac{\exp\left[\frac{E_{\min}(1-\alpha RT)}{RT}\right]}{R^{m^*}}.\tag{33б}$$

Заметим, что простое степенное уравнение

$$A_\Gamma = c / \Gamma^m, \tag{34}$$

впервые предложенное Кубокава для показательных распределений, является приличным приближением только при условии, что

$$e^{-\alpha E_{\min}} \ll \beta\Gamma. \tag{34a}$$

Поэтому, пока не показана применимость (34а), следует пользоваться менее удобными для сопоставления с опытом уравнениями (33)—(33б).

Сходный анализ показывает, что для степенных распределений в качестве поправки в выражении для $\lambda(\Gamma)$ появляется множитель $\frac{(E_{\min}^{n+1} + \beta\Gamma)^{n/n+1}}{E_{\min}^{n}}$, величина которого при не слишком малом n близка к $E_{\min} + \beta''\Gamma$ с $\beta'' = \frac{\beta}{E_{\min}^{n}}$. Такой неучтенный линейный множитель с малым β'' не может значительно исказить основную показательную зависимость λ от Γ, выражаемую уравнениями (18), (19) и (19а).

Таковы выражения для весовых изотерм.

Из этих изотерм при достаточно большом диапазоне изменений λ в принципе можно определять тип функций $\rho(E)$.

По определению при заполнении поверхности ядом, начиная с наиболее активных участков,

$$\rho(E) = \frac{d\Gamma}{dE_\Gamma}. \tag{35}$$

Из уравнений (10) и (19) ясно, что для всех степенных распределений, в том числе и для равномерного,

$$E_\Gamma = E_{\min} - RT\ln\lambda. \tag{36}$$

Уравнение (32) приводит с точностью до δ к сходному выражению для энергий активации на отравленных поверхностях с показательным распределением по E:

$$E_\Gamma = \delta^{-1}\cdot E_{\min} - \delta^{-1} RT\ln\lambda. \tag{36a}$$

Подстановка этих выражений в уравнение (35) приводит к следующему выражению, устанавливающему связь между производной от количества поглощенного яда по логарифму остаточной удельной активности и функцией распределения поверхности контакта по энергиям активации

$$\rho(E) = -\frac{\delta\, d\Gamma}{RT d\ln\lambda}. \tag{37}$$

Для не очень крутых распределений $\delta \simeq 1$ и уравнение без δ дает $\rho(E)$.

Для показательных распределений δ необходимо учитывать, что, когда оно неизвестно, можно дифференцированием по $\ln\lambda$ получить $\rho(E)$ с точностью до некоторого постоянного множителя δ, меняющего не тип распределения, а только его абсолютную высоту. Сравнивая $\rho^*(E)$, полученные без учета δ при разных температурах, в принципе можно найти и δ, а тем самым и $\rho(E)$.

Заметим, что при постоянстве Γ, а следовательно, и при постоянстве E_Γ уравнения (36) и (36а) приобретают смысл изостер отравления и их можно переписать по-иному

$$RT\ln\lambda = \text{const} \tag{38}$$

или в несколько иной форме:

$$\lambda = \exp\left[\frac{\text{const}}{RT}\right] = \exp\left[\frac{(E_{\min} - E_{\Gamma})\,\delta}{RT}\right]. \qquad (39)$$

Все это относится к самому опасному для контактов типу корреляции, при котором первыми блокируются участки с минимальными E. Другие случаи коррелированной блокировки и опытные данные по отравлению катализаторов будут разобраны в другом месте.

Институт физической химии
Академии Наук СССР
Отдел катализа и топохимии
Москва

Поступила
8.VIII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Процессы на неоднородных поверхностях (в печати), Академиздат (1948).
W. Frankenburger, J. A. C. S. 66, 1827, 1838, 1944;
R. Davis, ibid. 68, 1395, 1946; Беринг и Серпинский, ДАН, 55, 741, 1947;
Н. П. Кейер и С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа 5, 274, 1948, Изв. ОХН. 571, 1947.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. хим. 21, 163, 1947.
3. M. Kubokawa, Rev. Phys. Ch. Jap. 11, 82, 202, 1937.
4. С. З. Рогинский, Изв. Отд. хим. наук 167, 1944.
5. С. З. Рогинский, ДАН, 47, 497, 679, 1945.
6. С. З. Рогинский, Журн. физ. хим. 21, 1143, 1947; Л. Я. Марголис и О. М. Тодес, ДАН 58, 421 1947.
7. С. З. Рогинский, Журн. физ. хим. 22, 655, 1948. Изв. Отд. хим. наук № 3, 1948.
8. С. З. Рогинский, ДАН, 47, 480, 1945.
9. С. З. Рогинский и О. М. Тодес, Acta Physicochimica 20, 301, 605, 1945.
10. Bredig u. Müller von Bernecke, ZS. ph. Ch. 31, 324, 189; Bredig u. Ikeda, ibid. 37, 8, 1901.
11. W. Russell u. L. Ghering, J. A. C. S. 2544, 1935.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕМЕННЫХ ТОКОВ

I. ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СЛАБЫМИ ПЕРЕМЕННЫМИ ТОКАМИ

Б. В. Эршлер

При исследовании кинетики быстрых электродных реакций поляризация электродов переменными токами имеет преимущества перед поляризацией постоянным током. В последнем случае измерение кинетики становится невозможным, если скорость электродной реакции окажется выше предельного тока диффузии для реагирующих веществ, поскольку при этом поляризация электрода будет чисто концентрационной. Это наблюдается, например, при электролитическом осаждении и растворении ряда металлов и при некоторых окислительно-восстановительных процессах. При работе же с переменными токами достаточно высокой частоты, как будет видно из дальнейшего, можно при прочих равных условиях, по крайней мере на один-два порядка понизить величину концентрационной поляризации и соответственно повысить нижний предел скорости электродной реакции, доступный измерению.

С другой стороны, поляризация переменным током оказывается удобным методом исследования кинетики образования адсорбированных слоев на электродах, когда концентрационная поляризация может и не иметь значения [1]. Несмотря на это, переменные токи мало использовались для количественного исследования кинетики электродных реакций.

Леблан [2] поляризовал переменным током различные электроды и по величине возникавшей поляризации и другим данным делал выводы о скорости соответствующих электродных процессов. Следует упомянуть также многочисленные работы по поляризации электродов «волновым током», получающимся при наложении переменного тока на постоянный [3]. Работы эти большей частью содержат только качественные наблюдения. Сравнительно недавно была развита количественная теория и методика для измерения скорости разряда H^+-иона на Pt с помощью переменных токов [1]. Одновременно было показано, что таким путем может быть измерена и скорость образования молекулярного водорода на Pt электроде.

В настоящее время мы предприняли изучение ряда электродных реакций с помощью этой методики. Поскольку количественная теория поляризации электродов была развита только для упомянутых частных случаев, мы найдем здесь зависимости величины переменной поляризации от кинетики электродного процесса и других факторов в случае растворения металлов, окислительно-восстановительных процессов, образования амальгам и образования адсорбированных слоев. Частично эти формулы уже были нами опубликованы [1,4].

1. Электрод в равновесии с раствором своих ионов

А. *Равновесие устанавливается быстро* *. В этом случае поляризация чисто концентрационная и отклонение $\Delta\varphi$ потенциала электрода от рав-

* Этот случай рассмотрен Крюгером [6]. Мы здесь незначительно изменили ход его рассуждений для того, чтобы получить формулы, удобные для дальнейших расчетов.

новесного значения определится по формуле Нернста разностью концентраций Δc его ионов в прилегающем слое и в глубине раствора:

$$\Delta\varphi = \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0 + \Delta c}{c_0} = \pm \frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c_0}. \qquad (1)$$

Здесь c_0—концентрация раствора, n— валентность; замена $\ln \frac{c_0 + \Delta c}{c_0}$ на $\frac{\Delta c}{c_0}$ возможна, поскольку здесь и в дальнейшем принимается $\Delta\varphi \ll \frac{RT}{nF}$ и, следовательно, $\frac{\Delta c}{c_0} \ll 1$. Знак плюс берется в случае катионов и минус для потенциалопределяющих анионов. Для определения Δc как функции времени и силы тока учтем, что наши ионы из-за избытка постороннего электролита не участвуют в переносе тока и в растворе перемещаются только путем диффузии. Запишем для них уравнение диффузии, выбрав начало координат на границе электрод/раствор и проведя ось x перпендикулярно к ней в раствор

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (2)$$

При решении (2) нужно учесть условие

$$c = c_0 \text{ при } x = \infty. \qquad (2a)$$

Второе условие найдем, рассматривая скорость перехода ионов через границу электрод/раствор. Переменный ток переносится через эту границу вследствие заряжения двойного слоя и вследствие перехода потенциалопределяющих ионов. Для дальнейшего удобнее вначале рассмотреть гипотетический случай электрода с исчезающе малой емкостью двойного слоя. В этом случае весь ток $I = I_0 \sin \omega t$, рассчитанный на 1 см², переносится собственными ионами металла и поэтому скорость их образования или исчезновения у 1 см² электрода равна в любой момент $\pm I/nF$, где n — валентность*. С другой стороны, эта скорость должна равняться скорости удаления возникающих частиц из прилегающего к электроду бесконечно тонкого слоя раствора путем диффузии, т. е. величине $-D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$, где D — коэффициент диффузии.

Отсюда

$$\pm \frac{I_0 \sin \omega t}{nF} = -D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}. \qquad (2b)$$

Равенство (2b) обязательное, так как при его нарушении концентрация в прилегающем к электроду бесконечно тонком слое раствора станет бесконечно большой [6].

Решение (2) с учетом (2a) и (2b) дает

$$\Delta c = \mp I_0 \frac{1}{nF} \frac{e^{-x/\sqrt{2D/\omega}}}{\sqrt{D\omega}} \cos\left(\omega t - \frac{x}{\sqrt{\frac{2D}{\omega}}} + \frac{\pi}{4}\right). \qquad (3)$$

* Знак + или — берется для частиц, образующихся соответственно при анодной или катодной поляризации; знак — приходится брать, если, например, потенциалопределяющими являются анионы или окисляющиеся органические молекулы.

Откуда для $x=0$ после преобразований получаем

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \pm I_0 \cdot \frac{1}{nFc_0\sqrt{D\omega}} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right). \quad (4)$$

Уравнение (4) имеет общее значение для дальнейших выводов, так как оно дает величину колебаний концентрации ионов или молекул у поверхности, проведенной в растворе, если в силу каких-либо причин у этой поверхности соблюдается условие (2b), т. е. наблюдается образование и исчезновение этих частиц со скоростью $\pm\frac{I_0 \sin\omega t}{nF}$ на 1 см².

Сравнивая (1) и (4), находим интересующую нас величину поляризации $\overline{\Delta\varphi}$, которую можно назвать концентрационной поляризацией в переменном токе

$$\overline{\Delta\varphi} = \frac{RT}{nF} \cdot \left(\frac{\Delta c}{c_0}\right)_{x=0} = I_0 \frac{RT}{n^2F^2c_0\sqrt{D\omega}} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right).^{*} \quad (5)$$

Поскольку $\overline{\Delta\varphi}$ меняется со временем, по закону синуса величину эту удобно рассматривать как вектор $\dot{\overline{\Delta\varphi}}$ (см. приложение 1 формулы (1п), (2п) и (3п)):

$$\dot{\overline{\Delta\varphi}} = I_0 \frac{RT}{n^2F^2} \cdot \frac{1}{c_0\sqrt{D\omega}} e^{-j\frac{\pi}{4}}. \quad (5a)$$

Разделив векторно (см. (5п) силу тока $\dot{I}$ на напряжение $\dot{\overline{\Delta\varphi}}$, найдем величину «проводимости электрода» $\dot{\Pi}_d$ и, разложив ее по (4 п), получим

$$\dot{\Pi}_d = \frac{\dot{I}}{\dot{\overline{\Delta\varphi}}} = \frac{n^2F^2}{RT} c_0 \sqrt{\frac{D\omega}{2}}(1+j). \quad (6)$$

Как видно из (6), электрод обладает активной и реактивной слагающей «проводимости», причем величины обоих компонентов по абсолютной величине равны друг другу.

Обозначив через $\overline{R}_п$ и $\overline{C}_п$ величину сопротивления и емкости **, параллельное соединение которых даст проводимость $\dot{\Pi}_d$ (рис. 1 схема *Ia*), можем вместо (6) записать на основе (5п) и (6п).

$$\overline{R}_п = \frac{RT}{n^2F^2} \frac{1}{c_0} \sqrt{\frac{2}{D\omega}}, \quad (6a)$$

$$\overline{C}_п = \frac{n^2F^2}{RT} c_0 \sqrt{\frac{D}{2\omega}}.$$

---

* Находимую из (5) величину амплитуды переменной концентрационной поляризации $\Delta\varphi = I_0 \frac{RT}{n^2F^2c_0\sqrt{D\omega}}$, возникающей при силе переменного тока I_0, интересно сопоставить с величиной концентрационной поляризации $\Delta\varphi_n$ при постоянном токе той же силы. Если в опытах с постоянной поляризацией предельный ток диффузии реагирующего вещества $I_n > I_0$, как это и должно иметь место, то из элементарных соображений находим $\Delta\varphi_n = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{I_0}{I_n}$.

В 10^{-3} *N* растворе одновалентного вещества с коэффициентом диффузии $D \sim 10^{-5}$ при размешивании с практически предельной скоростью, равной 3000 оборотов в минуту. $I_n \sim 3 \cdot 10^{-3}$ А. Сопоставляя концентрационную поляризацию в постоянном токе, возникающую в этих условиях, с величиной ее в переменном токе, с частотой 10^4 герц, находим $\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_n} \sim 0{,}01$.

** См. приложение 2.

Следует помнить, что величины $\bar{R}_п$ и $\bar{C}_п$ фиктивные, т. е. не отвечают каким-либо реальным емкостям или сопротивлениям, существующим на границе электрод/раствор. Поскольку они обусловлены процессом диффузии, величину $\dot{\Pi}_d$ можно назвать диффузионной проводимостью. Емкостная составляющая $\bar{C}_п$ у диффузионной проводимости возникает вследствие отставания фазы колебания концентрации у электрода от фазы тока на $\frac{\pi}{4}$ согласно (4). Аналогично можно найти диффузионное сопротивление

$$\dot{R}_d = \frac{\dot{\Delta\varphi}}{\dot{I}} \qquad (7)$$

и величину сопротивления $\bar{R}_R$ и емкости $\bar{C}_R$, последовательное соединение которых даст схему с сопротивлением $\dot{R}_d$ (схема *1b* рис. 1); при этом получим

$$\bar{R}_R = \frac{1}{2}\bar{R}_п, \quad \bar{C}_R = 2\bar{C}_п. \qquad (7a)$$

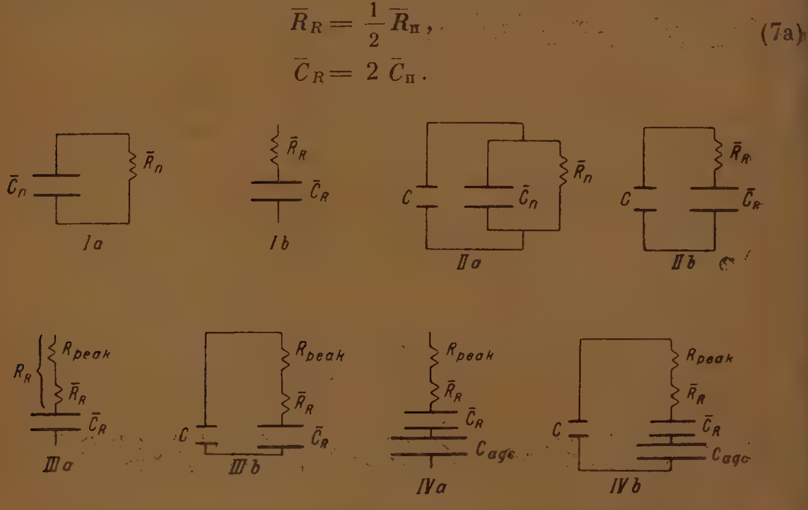


Рис. 1. Схемы, описывающие поведение электрода в переменном токе. *Ia* и *Ib* — обмен ионами идет быстро, проводимость, обусловленная емкостью двойного слоя, не учитывается; *IIa* и *IIb* — то же при учете емкости *C* двойного слоя; *III* — электрод с замедленным обменом без учета двойного слоя (*a*) и с двойным слоем (*b*); *IV* — электрод с адсорбированным атомным слоем без учета ионного двойного слоя (*a*) и с двойным слоем (*b*)

Здесь $\bar{R}_п$ и $\bar{C}_п$ находятся из (6а). Поведение схем *1a* и *1b* при значении емкостей и сопротивлений, определяемых соответственно по (6а) и (7а), идентично.

Рассмотрим теперь реальный электрод с двойным слоем, емкость которого C. Общая проводимость электрода $\dot{\bar{\Pi}}$ сложится из величины $\dot{\Pi}_d$, обусловленной переходом ионов через границу электрод/раствор, и проводимости двойного слоя $j\omega C$, т. е. $\dot{\bar{\Pi}} = \dot{\Pi}_d + j\omega C$. Этому сложению соответствуют схемы *IIa* или *IIb* рис. 1.

В. *Равновесие электрод/раствор устанавливается медленно.* Вначале снова рассмотрим электрод без двойного слоя. Для величины его поля-

ризации $\Delta\varphi$, вызываемой достаточно слабым током I, можно получить следующее уравнение, вывод которого будет приведен ниже

$$\Delta\varphi = I\frac{RT}{nF}\frac{1}{i_0} + \frac{RT}{nF}\frac{\Delta c}{c_0}, \tag{8}$$

где i_0—ток обмена реакции $Me \rightleftarrows Me^{n+} + nE^-$, имеющий место при равновесии электрода с раствором, и Δc—отклонение величины концентрации ионов у поверхности электрода от ее значения c_0 в глубине раствора, возникающее в результате поляризации. Me обозначает атом металла, Me^{n+}—его ион, n — валентность иона и E^- электрон. Если $I = I_0 \sin \omega t$, то для $\frac{RT}{nF}\frac{\Delta c}{c_0}$ справедливо (5), поскольку здесь выполнены условия (2b). Отсюда

$$\Delta\varphi = IR_{\text{реак.}} + \overline{\Delta\varphi}, \tag{8a}$$

где $\overline{\Delta\varphi}$ находится из (5) и

$$R_{\text{реак.}} = \frac{RT}{nF}\frac{1}{i_0}. \tag{9}$$

Величины $\Delta\varphi$, I и $\overline{\Delta\varphi}$, меняющиеся с временем по закону синуса, можно рассматривать как векторы и вместо (8a) записать

$$\dot{\Delta\varphi} = \dot{I}R_{\text{реак.}} + \dot{\overline{\Delta\varphi}}, \tag{9a}$$

где $\dot{\overline{\Delta\varphi}}$ находится по (5a). Разделив обе части (9a) на $\dot{I}$ и учтя (7), находим сопротивление электрода

$$\dot{R} = R_{\text{реак.}} + \dot{R}_d, \tag{10}$$

оказывающееся суммой сопротивления реакции и диффузии. Из (10), (7) и (7a) находим величину сопротивления R_R и емкости C_R, последовательное соединение которых дает схему, обладающую сопротивлением нашего электрода:

$$\begin{aligned} R_R &= R_{\text{реак.}} + \overline{R}_R \\ C_R &= \overline{C}_R. \end{aligned} \tag{11}$$

На фис. 1 сопротивлению $\dot{R}$ соответствует схема *IIIa*. Проводимость электрода с замедленным обменом, имеющего двойной слой с емкостью C, найдем, как и выше, складывая вычисляемую из (10) проводимость $\dot{\Pi} = \frac{1}{\dot{R}}$, обусловленную обменом, с проводимостью двойного слоя $j\omega C$, т. е.

$$\dot{\overline{\overline{\Pi}}} = \dot{\Pi} + j\omega C. \tag{12}$$

Этой проводимости отвечает схема *IIIb*. Величины сопротивления $R_\text{п}$ и емкости $C_\text{п}$, параллельное соединение которых дает схему с сопротивлением, равным $\dot{\overline{\overline{\Pi}}}$, будут

$$\begin{aligned} \bar{\bar{R}}_{п} &= R_{реак.} + \bar{R}_R\left(1 + \frac{\bar{R}_R}{\bar{R}_R + R_{реак.}}\right), \\ \bar{\bar{C}}_{п} &= C + \frac{\bar{C}_R}{1 + (1 + R_{реак.}/\bar{R}_R)^2}. \end{aligned} \quad (13)^*$$

Для вывода (8) запишем выражения для скорости $\vec{i}$ реакции образования ионов металла и скорости $\overleftarrow{i}$ их разряда

$$\begin{aligned} \vec{i} &= f_1 \\ \overleftarrow{i} &= cf_2. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь c—концентрация ионов в растворе и f_1 и f_2—некоторые функции потенциала. При наличии ζ-потенциала скорость разряда ионов $\overleftarrow{i}$ должна быть пропорциональна их поверхностной концентрации $c_s = ce^{-\zeta\frac{nF}{RT}}$. Однако экспонент в выражении для c_s здесь может быть включен в f_2 и, следовательно, (14) остается верным и для $\zeta \neq 0$. Поляризующий ток I равен

$$I = \vec{i} - \overleftarrow{i}. \quad (15)$$

При равновесии

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0 = c_0 (f_2)_0 = (f_1)_0. \quad (16)$$

Здесь и ниже нулевые индексы означают, что берутся значения соответствующих величин, отвечающие условиям равновесия; i_0 — ток обмена. Если ток I достаточно мал, то величина его, определяемая небольшими отклонениями $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$ от их равновесного значения i_0 в данном растворе, зависит от величины сдвига концентрации Δc и потенциала $\Delta\varphi$ против их значений, соответствующих условиям (16). Поэтому можно написать

$$I = \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi}\right)_0 \Delta\varphi + \left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)_0 \Delta c, \quad (17)$$

причем согласно (15), (14) и (16)

$$\left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)_0 = \left(\frac{\partial \vec{i}}{\partial c}\right)_0 - \left(\frac{\partial \overleftarrow{i}}{\partial c}\right)_0 = -(f_2)_0 = -\frac{i_0}{c_0}. \quad (18)$$

Для определения коэффициента при $\Delta\varphi$ в (18) произведем изменение φ и c так, чтобы равновесие сохранилось. Для этого достаточно удовлетворить условию

$$\Delta c = \frac{nF}{RT} c_0 \Delta\varphi, \quad (19)$$

вытекающему из формул зависимости равновесного потенциала электрода от концентрации. При подстановке Δc из (19) в (17) мы должны получить $I = 0$ и, следовательно,

$$0 = \left(\frac{\partial I}{\partial \varphi}\right)_0 + \left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)_0 \frac{nF}{RT} c_0. \quad (20)$$

---

* При преобразованиях, приводящих к (13), учитывается согласно (6) и (7), что $\omega \bar{C}_R \bar{R}_R = 1$.

Подставляя в (20) значение $(\partial I/\partial c)_0$ из (18) и решая относительно i_0, находим

$$i_0 = \frac{RT}{nF}\left(\frac{\partial I}{\partial \varphi}\right)_0. \tag{21}$$

Подставив в (17) значение $(\partial I/\partial \varphi)_0$ из (21) и $(\partial I/\partial c)_0$ из (18) и решив относительно $\Delta\varphi$, получаем (8). Согласно (21) величина $R_{\text{реак.}}$ приобретает простой физический смысл, так как учтя (9), найдем что она равна

$$R_{\text{реак.}} = 1/(\partial I/\partial \varphi)_0. \tag{21a}$$

Соотношение (21) для тока обмена сохраняет силу и в том случае, если обмен происходит путем разряда каких-либо комплексов, содержащих ион, или путем разряда частично дегидратированных ионов, присутствующих в некоторой концентрации в растворе или одновременно по нескольким механизмам, при которых в элементарном акте участвует один ион; в этом можно убедиться, подставив в (14) вместо c величину Kc, где K — константа, и повторив вывод. Если в элементарном акте обмена участвует q ионов, то вместо c в (14) нужно подставить c^q. Это приводит к формуле

$$i_0 = q\,\frac{RT}{nF}\left(\frac{\partial I}{\partial \varphi}\right)_0. \tag{21b}$$

2. Окислительно-восстановительная реакция

Рассмотрим случай, когда обе частицы: окисленная L и восстановленная LH не заряжены и реакция идет по уравнению

$$LH \rightleftarrows L + H^+ + nE^-.$$

Записав для скорости прямой $\vec{i}$ и обратной $\overleftarrow{i}$ реакции

$$\begin{aligned} \vec{i} &= c_{LH} f_1, \\ \overleftarrow{i} &= c_L c_{H^+} f_2, \end{aligned} \tag{22}$$

где c — концентрации веществ, указанных в индексе, а f_1 и f_2 — некоторые функции потенциала, мы, пользуясь приемом, примененным при выводе (8), найдем для величины поляризации $\Delta\varphi$

$$\Delta\varphi = IR_{\text{реак.}} + \frac{RT}{nF}\left(\frac{\Delta c_L}{c_L} + \frac{\Delta c_{H^+}}{c_{H^+}} - \frac{\Delta c_{LH}}{c_{LH}}\right), \tag{23}$$

где $R_{\text{реак.}}$ находится из (9) или из (21a)

При $I = I_0 \sin\omega t$ колебания концентрации трех компонентов реакции должны удовлетворять (5), поскольку для каждого из них выполняется (2b). Подставив в (25) $I = I_0 \sin\omega t$ и соответствующие выражения для $\frac{\Delta c}{c}$, находимые из (5), получаем

$$\Delta\varphi = R_{\text{реак.}} I_0 \sin\omega t + \frac{I_0 RT}{n^2F^2}\,\frac{1}{\sqrt{\omega}}\,\sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) M, \tag{24}$$

где

$$M = \frac{1}{c_L\sqrt{D_L}} + \frac{1}{c_{H^+}\sqrt{D_{H^+}}} + \frac{1}{c_{LH}\sqrt{D_{LH}}}, \tag{24a}$$

а c и D— концентрации и коэффициенты диффузии веществ, указанных в индексе. Переписав (24) в векторном обозначении и разделив обе части его на $\dot{I}$, получим сопротивление электрода $R=\frac{\Delta\dot{\varphi}}{\dot{I}}$, обусловленное окислительно-восстановительным процессом. Это приводит нас к формуле (11) для величин R_R и C_R, в которой $\overline{R}_R$ и $\overline{C}_R$ определяются по (5), причем в последней нужно принять

$$\frac{1}{c_0\sqrt{D}}=M, \tag{25}$$

а M находится из (24а). Для величин $\overline{\overline{R}}_п$ и $\overline{\overline{C}}_п$, аналогично получим (13) с учетом (24а).

3. Обмен ионами амальгамы с раствором

Аналогично (23) находим для величины поляризации амальгамы током I при отсутствии двойного слоя

$$\Delta\varphi=IR_{реак.}+\frac{RT}{nF}\left(\frac{\Delta c_{Me^{n+}}}{c_{Me^{n+}}}-\frac{\Delta c_{Me}}{c_{Me^{n+}}}\right), \tag{26}$$

где $R_{реак.}$ находится из (9), $c_{Me^{n+}}$ и c_{Me} соответственно концентрации ионов Me^{n+} в растворе и атомов Ме в амальгаме, а Δc обозначают отклонения величин этих концентраций вблизи границы раздела от их значения в глубине соответствующих фаз. Из (26) мы снова получаем уравнение (24), в котором

$$M=\frac{1}{c_{Me^{n+}}\sqrt{D_{Me^{n+}}}}+\frac{1}{c_{Me}\sqrt{D_{Me}}}, \tag{27}$$

где D с соответствующими индексами обозначают коэффициенты диффузии ионов и атомов соответственно в растворе и амальгаме. Отсюда мы приходим к (11) и к (13), при пользовании которыми нужно учесть (25) и (27).

4. Образование адсорбированного слоя

В некоторых случаях помимо обычного двойного ионного слоя на электроде образуется слой из адсорбированных атомов или сильно деформированных ионов, как, например, для водорода на платине при потенциалах, близких к обратимому водородному, или для галоидов на ртути, при соответствующих потенциалах. При этом емкость электрода значительно возрастает.

Первый случай был рассмотрен теоретически (1) при некоторых частных допущениях о природе адсорбированного слоя и при условии, когда концентрационная поляризация по иону водорода отсутствует. Здесь мы приведем несколько более общее рассмотрение и учтем концентрационную поляризацию по иону.

Найдем сопротивление электрода, обусловленное образованием адсорбированного слоя, например в результате разряда анионов, вначале при отсутствии обычного двойного слоя. Как всегда, в растворе предполагается большой избыток посторонних анионов, не образующих адсорбированного слоя. Для скорости $\overrightarrow{i}$ прямой и $\overleftarrow{i}$ обратной реакции адсорбции аниона A^{n-}, имеющего валентность n на металле Ме

$$Me+A^{n-}\rightleftarrows MeA+nE^{-},$$

где E^- — электрон, можем записать

$$\overrightarrow{i}=cf_1(\theta)\exp\left(\alpha\varphi\frac{nF}{RT}\right),$$

$$\overleftarrow{i}=f_2(\theta)\exp\left(-\beta\varphi\frac{nF}{RT}\right). \tag{28}$$

Здесь θ—доля адсорбционных участков поверхности, занятых частицами A, c — концентрация анионов в растворе, f_1 и f_2—функции θ. Экспоненты в (28) выражают зависимость скорости разряда или образования аниона от потенциала электрода в соответствии с обычными предположениями теории замедленного разряда; α и β—некоторые дроби, причем $\alpha+\beta=1$.

Поляризующий ток

$$I=\overrightarrow{i}-\overleftarrow{i}. \tag{29}$$

При равновесии

$$\overrightarrow{i}=\overleftarrow{i}=i_0=c_0(f_1)_0\exp\left(\alpha\varphi_0\frac{nF}{RT}\right), \tag{30}$$

где i_0— ток обмена адсорбированного слоя с раствором. Для слабого поляризующего тока, когда $\overrightarrow{i}$ и $\overleftarrow{i}$ близки к i_0, имеем аналогично (17)

$$I=\left(\frac{\partial I}{\partial\varphi}\right)_0\Delta\varphi+\left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)_0\Delta c+\left(\frac{\partial I}{\partial\theta}\right)_0\Delta\theta, \tag{31}$$

где величина $\Delta\theta$ эквивалентна заряду E, введенному в электрод

$$\Delta\theta=\frac{E}{nFN}; \tag{32}$$

N — общее число адсорбционных мест на 1 см^2 поверхности электрода. Из (28) и (29) находим

$$\left(\frac{\partial I}{\partial\varphi}\right)_0=\left(\frac{\partial\overrightarrow{i}}{\partial\varphi}\right)_0-\left(\frac{\partial\overleftarrow{i}}{\partial\varphi}\right)_0=\frac{nF}{RT}i_0, \tag{33}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)_0=\left(\frac{\partial\overrightarrow{i}}{\partial c}\right)_0-\left(\frac{\partial\overleftarrow{i}}{\partial c}\right)_0=\frac{i_0}{c_0}. \tag{34}$$

Для определения коэффициента при $\Delta\theta$ введем заряд E достаточно медленно, чтобы сохранились условия равновесия и $\Delta c=0$. Для этого случая из (31) найдем после подстановки в него $\Delta\theta$ из (32)

$$0=\left(\frac{\partial I}{\partial\varphi}\right)_0\Delta\varphi+\left(\frac{\partial I}{\partial\theta}\right)_0\frac{E}{nFN},$$

или

$$\left(\frac{\partial I}{\partial\theta}\right)_0=-\left(\frac{\partial I}{\partial\varphi}\right)_0\frac{i_0}{nFN}\frac{\Delta\varphi}{E}. \tag{35}$$

отношение $\frac{E}{\Delta\varphi}$, соответствующее равновесному заряжению электрода, является дифференциальной емкостью $C_{\text{адс.}}$ адсорбированного слоя

$$\frac{E}{\Delta\varphi}=C_{\text{адс.}}. \tag{36}$$

Подставив в (31) значения трех производных от I из (33), (34) и (35) с учетом (36) и (32) и решая получившееся уравнение относительно $\Delta\varphi$, находим

$$\Delta\varphi=R_{\text{реак.}}I+\frac{1}{C_{\text{адс.}}}E-\frac{RT}{nF}\frac{\Delta c}{c}. \tag{37}$$

Если $I = I_0 \sin \omega t$, то для $\frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c}$ справедливо (4) со знаком минус, а для E (7п) (см. приложение 1), откуда имеем

$$\dot{\Delta\varphi} = \dot{I} R_{\text{реак.}} + \frac{1}{C_{\text{адс.}}} \frac{I_0}{\omega} e^{-i\frac{\pi}{2}} + \overline{\dot{\Delta\varphi}}, \tag{38}$$

где $\overline{\dot{\Delta\varphi}}$ определяется по (5а).

По величине $\dot{R} = \frac{\overline{\dot{\Delta\varphi}}}{\dot{I}}$ находим величину сопротивления R_R и емкости C_R (см. приложение 2)

$$R_R = R_{\text{реак.}} + \overline{R}_R,$$

$$C_R = \frac{\overline{C}_R C_{\text{адс.}}}{\overline{C}_R + C_{\text{адс.}}}, \tag{39}$$

где $\overline{R}_R$ и $\overline{C}_R$ определяются по (7а) *. Таким образом активное слагаемое сопротивления электрода с адсорбированным слоем по (39) образуется из последовательно соединенных сопротивления реакции и диффузионного сопротивления $\overline{R}_R$, а емкостное слагаемое получается путем последовательного соединения емкости адсорбированного слоя и диффузионной емкости $\overline{C}_R$; соответствующая схема изображена на рис. 1, *IVa*.

Проводимость $\dot{\overline{\overline{\Pi}}}$ реального электрода с адсорбированным слоем и двойным слоем с емкостью C равна $\dot{\overline{\overline{\Pi}}} = \frac{1}{\dot{R}} + j\omega C$, откуда для ее слагаемых имеем

$$\overline{\overline{R}}_\Pi = R_R + \frac{1}{\omega^2 C_R^2 R_R^2}$$

$$\overline{\overline{C}}_\Pi = C + \frac{C_R}{1 + \omega^2 C_R^2 R_R^2} \tag{40}$$

C_R и R_R находятся по (39). Соответствующая схема изображена на рис. 1, *IVb*. При больших концентрациях $\overline{C}_R \to \infty$, $\overline{R}_R \to 0$ и (40) совпадает с формулами, выведенными ранее (1) для разряда иона водорода.

5. Расчет $R_{\text{реак.}}$ по экспериментальным данным

На опыте мы измеряем только величины $\overline{\overline{R}}_\Pi$, $\overline{\overline{C}}_\Pi$, или $\overline{\overline{R}}_R$ $\overline{\overline{C}}_R$, а все остальные должны быть вычислены из последних. Весьма простой спо-

---

* Нужно иметь в виду что n в (2b) и в (6а) для этого слоя может быть меньше валентности иона вследствие того, что заряд адсорбированных анионов $nF\Gamma_A$, где Γ_A — адсорбированное количество анионов в граммолях, иногда превышает положительный заряд ε поверхности металла; при этом количество анионов, исчезающих или возникающих у поверхности при пропускании тока должно оказаться большим, чем $\frac{I_0 \sin \omega t}{nF}$, если n — правильная валентность. Точный расчет в этом случае затруднителен. Приближенно можно принять $n = \frac{\varepsilon}{F\Gamma_A}$; соотношение $\frac{\varepsilon}{nF\Gamma_A} < 1$ хорошо известно в случае адсорбации галоидных анионов на ртути.

соб расчета $R_{\text{реак.}}$ вытекает из (13), поскольку при высоких частотах величина $\bar{\bar{R}}_{\text{П}}$, согласно этой формуле, стремится к $R_{\text{реак.}}$:

$$\left(\bar{\bar{R}}_{\text{П}}\right)_{\omega \to \infty} \to R_{\text{реак.}} \tag{41}$$

Таким образом, найдя на опыте предел, к которому стремится $\bar{\bar{R}}_{\text{П}}$ с повышением ω, мы непосредственно находим $R_{\text{реак.}}$ [1].

Другой прием можно применить, решая (11) относительно $R_{\text{реак.}}$ и учтя, что $\bar{R}_R = \frac{1}{\omega \bar{\bar{C}}_R}$, согласно (7):

$$R_{\text{реак.}} = R_R - \bar{R}_R = R_R - \frac{1}{\omega \bar{\bar{C}}_R}. \tag{42}$$

Этот путь был предложен Рэндльсом (5).

При расчете по (42) нужно из экспериментального значения проводимости электрода вычесть векторно проводимость двойного слоя, которая должна находится независимо, и разложить оставшееся сопротивление на активное и реактивное слагаемые, равные соответственно R_R и $\frac{1}{\omega C_R}$. Значения последних при разных ω удобно откладывать против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, так как, согласно (11) и (6а), при этом должны получиться прямые линии. При быстрых реакциях, когда $R_{\text{реак.}} \sim 0$, обе линии сливаются и проходят через начало, при конечном $R_{\text{реак.}}$ только линия $\frac{1}{\omega C_R}$ проходит через начало, а линия R_R сдвинута вверх параллельно первой на величину $R_{\text{реак.}}$.

Аналогичные расчеты можно применить и в случае формул (39) и (40), соответствующих образованию адсорбированного слоя. Так, при достаточно высоких частотах (40) переходит в (41), откуда находим $R_{\text{реак.}}$.

Возможен и другой способ расчета с использованием (42). Для этого, вычтя векторно проводимость двойного слоя из проводимости электрода, найдем слагаемые R_R и C_R оставшегося сопротивления, которые должны отвечать схеме *IVa*. Откладывая далее $\frac{1}{C_R}$ против $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$, получим прямую, отсекающую по вертикальной оси отрезок $1/C_{\text{адс.}}$. Зная $C_{\text{адс.}}$, находим по (39) из значений C_R диффузионную емкость $\bar{C}_R$ при разных частотах, а по ней и по R_R находим $R_{\text{реак.}}$ по (42).

ВЫВОДЫ

1. Поляризация электродов переменными токами дает удобный метод исследования кинетики быстрых электродных реакций, поскольку, повышая частоту тока, можно понизить величину концентрационной поляризации и тем самым повысить нижний предел скорости электродных реакций, доступный измерению.

2. Выведены формулы для величины поляризации в зависимости от скорости электродной реакции и других факторов в случае процесса обмена ионами между металлом и раствором, амальгамой и раствором, в случае окислительно-восстановительных процессов и образования адсорбированных слоев.

3. Показано, что независимо от механизма обмена ионами между электродом и раствором, скорость этого процесса в равновесных условиях, выраженная в эквивалентной силе тока, равна производной от поляризующего тока по потенциалу, найденной для равновесного потен-

циала, умноженной на $q\frac{RT}{nF}$, где q — число ионов, участвующих в элементарном акте обмена. Производная, необходимая для этих расчетов, является обратной величиной «сопротивления реакции» и может быть, в частности, найдена путем измерения поляризации электрода в переменном токе.

4. Рассмотрены различные приемы расчета величины скорости электродной реакции по значению измеренного активного и реактивного компонентов сопротивления или проводимости электрода.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Для сокращения выводов мы приводим формулы, применяемые при расчетах с переменными токами*.

Величина A (величина напряжения, тока, заряда и т. д.), меняющаяся с временем t по закону синуса

$$A = A_0 \sin(\omega t + \theta) + A_1, \tag{1п}$$

где A_0, A_1, ω и θ — постоянные, может быть изображена в виде вектора $\dot{A}$ длиной A_0, расположенного под углом θ к фиксированной оси.

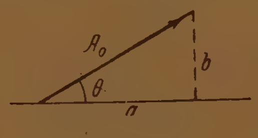


Рис. 2

Вектор $\dot{A}$ можно разложить на два векторных слагаемых a и b (рис. 2). Это разложение записывается в комплексной форме

$$\dot{A} = a + jb. \tag{2п}$$

или

$$\dot{A} = A_0 e^{j\theta}, \tag{3п}$$

где j — мнимая единица.

Переход от (2п) к (3п) возможен с помощью равенства

$$A_0 e^{j\theta} = A_0(\cos\theta + j\sin\theta). \tag{4п}$$

При этом, как видно из рис. 2 и формул (2п), (3п), (4п),

$$A_0 = (a^2 + b^2)^{1/2}; \quad \operatorname{tg}\theta = \frac{a}{b}; \quad a = A_0\cos\theta; \quad b = A_0\sin\theta.$$

Все действия с величинами $\dot{A}$ производятся по обычным правилам для комплексных чисел, причем для деления удобнее формула (3п), для сложения — (2п). При векторных обозначениях частное от деления силы тока $\dot{I}$ на напряжение $\dot{V}$ дает проводимость $\dot{\Pi}$, которая также может быть разложена по (2п) посредством (4п)

* Подробнее см. Френкель А., Теория переменных токов. 1933, стр 40.

$$\dot{П} = \frac{\dot{i}}{\dot{V}} = a + jb, \tag{5п}$$

причем a и b дают соответственно величину активной и реактивной проводимости, параллельное соединение которых дает $\dot{П}$. Аналогично находится сопротивление $\dot{R} = \frac{\dot{V}}{\dot{i}}$ и его слагаемые.

Конденсатор с емкостью C имеет проводимость $\dot{П}_к$, которая в векторном обозначении по (2п) равна

$$\dot{П}_к = j\omega C. \tag{6п}$$

Заряд E, введенный переменным током $I_0 \sin \omega t$ за время t, равен $E = \frac{I_0}{\omega} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) + \frac{I_0}{\omega} \sin\frac{\pi}{2}$ или согласно (1п) и (3п)

$$\dot{E} = \frac{I_0}{\omega} e^{-j\frac{\pi}{2}}. \tag{7п}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Обозначения

C_R, R_R или $C_п$, $R_п$ — емкость и сопротивление, последовательное (индекс R) или параллельное (индекс п), соединение которых дает схему, эквивалентную электроду, для случая, когда не учитывается проводимость, обусловленная наличием двойного слоя.

$\overline{C}_R$, $\overline{R}_R$ или $\overline{C}_п$, $\overline{R}_п$ — то же для электрода с быстрым обменом, если не учитывается проводимость, обусловленная наличием двойного слоя.

$\overline{\overline{C}}_R$, $\overline{\overline{R}}_R$ или $\overline{\overline{C}}_п$, $\overline{\overline{R}}_п$ — то же для реального электрода, с конечной скоростью обмена и с двойным слоем.

$\dot{П}$, $\dot{R}$ — векторные проводимость и сопротивление электрода, если не учитывается наличие двойного слоя.

$\dot{\overline{\overline{П}}}$, $\dot{\overline{\overline{R}}}$ — то же при учете двойного слоя.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
2. VIII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Долин, Эршлер, Журн. физ. хим. 14, 886, 1940; Долин, Эршлер, Фрумкин, ibid. 14, 907, 1940; Фрумкин, Долин, Эршлер, ibid. 14, 916, 1940.
2. M. Le Blanc u. K. Schick, Z. Phys. Chem. 46, 213, 1903.
3. F. Halla, Z. f. Electroch. 35, 838, 1929; здесь же см. обзор более старой литературы.
4. B. Ershler, Trans. Far. Soc., 1947.
5. Randles, Trans. Far. Soc., 1947.
6. F. Krüger, Z. f. phys. Chem. 45, 1, 1903.

К ВОПРОСУ О ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

I. О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ТОКА И ПОТЕНЦИАЛА ВНУТРИ ЭЛЕКТРОДА

В. С. Даниель-Бек

Настоящая работа посвящена рассмотрению некоторых общих закономерностей, имеющих место при поляризации пористых электродов. Под пористым электродом здесь подразумевается конгломерат твердых частиц вещества, обладающего электронной проводимостью, находящихся между собой в электрическом контакте, причем промежутки между частицами (поры) заполнены электролитом.

Такие электроды играют большую роль в технике химических источников тока. Положительные и отрицательные пластины кислотных и щелочных аккумуляторов и положительные электроды гальванических элементов систем Лекланше, Лаланда, воздушной и воздушно-марганцевой деполяризации — вот примеры подобных электродов.

Электрохимические свойства полупроводников, входящих в состав большинства указанных электродов, еще очень мало изучены. Но, независимо от первичных электродных процессов, имеющих место на границе твердое тело — электролит, процессы поляризации этих электродов имеют некоторые общие характерные черты, зависящие от их пористого строения.

1. Некоторые определения

В настоящей работе пористые электроды рассматриваются, в основном, применительно к их использованию в химических источниках тока.

В соответствии с установившейся терминологией, сумму электропроводных твердых частиц, образующих электрод, независимо от того, являются ли они активным электродным материалом, или электропроводной добавкой (например, графит), будем называть активной массой. Как правило, активная масса находится в электрическом контакте с токоотводом, т. е. каким-либо монолитным проводником, обладающим большей электропроводностью.

В большинстве случаев, электропроводность активной массы значительно больше электропроводности электролита, заполняющего поры. Однако не исключена возможность и обратного соотношения.

Рассмотрим сначала первый случай. Пусть электрод функционирует в качестве катода. Ток, перешедший из электролита в частицы активной массы, в дальнейшем распространяется только по твердой фазе. Повторный переход тока в электролит и затем опять в твердую фазу возможен лишь при очень большой величине плотности тока и при столь сильной поляризации электрода, которая не имеет места в рассматриваемой нами области.

Поляризация внешних слоев электрода заставляет часть тока, входящего в электрод, распространяться в глубину по порам, заполненным электролитом. Ток, вошедший в поры, по мере продвижения в глубь электрода постепенно ответвляется в стенки пор и переходит в твердую фазу. Это обусловливает определенную поляризацию также и внутренних частей электрода. По мере прохождения вглубь путь тока в электролите удлиняется и ток преодолевает все большее омическое сопротивление.

Совершенно очевидно, что такое проникновение тока вглубь электрода возможно только в связи с неравномерной поляризацией электрода, в силу которой внешние слои поляризованы в большей степени и имеют более низкий электродный потенциал, чем внутренние слои. Имеется количественная связь между разностью электродных потенциалов любых двух точек внутри электрода и омическим падением напряжения между этими точками, на которой мы остановимся ниже.

Если же электропроводность активной массы меньше электропроводности электролита, то, наоборот, наибольшая поляризация имеет место в слоях электрода, непосредственно прилегающих к токоотводу; при внутреннем расположении токоотвода наиболее поляризованными будут внутренние части электрода.

Аналогичные соображения применимы и в том случае, когда электрод является анодом.

Под потенциалом пористого электрода, который обозначим E_0, обычно подразумевается потенциал токоотвода, измеренный по отношению к слою электролита, непосредственно прилегающему к внешней поверхности пористого электрода. Если речь идет о потенциалах при прохождении тока, то в силу специфических особенностей пористого электрода условия измерения величины E_0 не исключают влияния омического падения напряжения, создаваемого током внутри электрода, и влияния неравномерности его поляризации. Поэтому следует отличать еще потенциал токоотвода, измеренный по отношению к различным точкам электролита, находящимся внутри пористого электрода. Эту величину обозначим E без индексов в общей форме или с соответствующими индексами в частных случаях, когда рассматриваются определенные точки внутри электрода.

В силу падения напряжения в твердой фазе, величина E не совпадает с потенциалом самих частиц активной массы, расположенных в данной точке. Поэтому следует еще отличать электродный потенциал частицы активной массы, измеренный по отношению к непосредственно прилегающим к ней точкам электролита, который обозначим φ.

Введем далее обозначение σ_1 для суммарной площади поперечного сечения всех пор, приходящихся на 1 см^2 поперечного сечения электрода. Следовательно, величина $1-\sigma_1=\sigma_2$ представляет собой долю поперечного сечения, приходящуюся на твердые частицы. Силу тока, входящего или выходящего через внешнюю поверхность пористого электрода, обозначим I. Тогда общая плотность тока $j=\frac{I}{F}$, где F — площадь поперечного сечения электрода. Внутри электрода ток разветвляется на две части: одна часть (I_1) распространяется по порам, заполненным электролитом, другая — по частицам активной массы (I_2). Средняя результирующая плотность тока j также делится соответственно на две слагающие части:

$$j_1=\frac{I_1}{F} \text{ и } j_2=\frac{I_2}{F}.$$

Внутренюю поверхность пор или, иначе, суммарную поверхность частиц активной массы, заключенных в единице объема, будем называть удельной внутренней поверхностью электрода и обозначим S. Во всей массе электрода имеет место прохождение тока через упомянутую поверхность раздела твердой и жидкой фаз, т. е. частичное ответвление тока из электролита в активную массу. Силу этого тока, отнесенную к единице внутренней поверхности электрода, назовем объемной плотностью поляризующего тока в электроде и обозначим i_S.

Очевидно, что потенциал φ является функцией величины j_S в данной точке, причем вид этой функции зависит от рода поляризации.

2. Пластинчатый электрод с малым сопротивлением активной массы

Рассмотрим сначала электрод в форме пластины, активная масса которого состоит из достаточно электропроводного материала, так что сопротивлением ее можно пренебречь по сравнению с сопротивлением электролита. Указанные условия можно рассматривать как первое приближение в ряде практических случаев, например положительные и отрицательные пластины кислотных аккумуляторов, отрицательные пластины щелочных аккумуляторов и др.

Поскольку омическим падением напряжения в активной массе можно пренебречь, $\varphi = E$. Расположение токоотвода в данном случае безразлично. Пусть электрод является катодом и направление тока, входящего из электролита в электрод, примем за положительное.

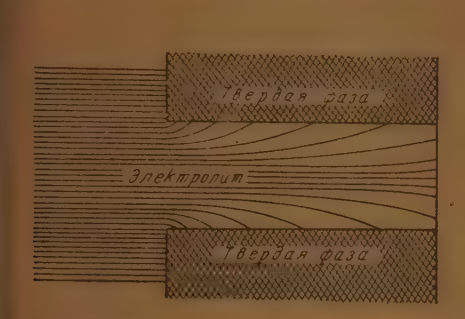


Рис. 1. Схема распределения тока в порах

Рис. 2

Так как в данном случае эквипотенциальные поверхности внутри электрода представляют собой плоскости, параллельные его внешней поверхности, мы можем рассматривать только часть электрода, имеющую внешнюю поверхность и поперечное сечение 1 см^2, а полученные выводы распространить на весь электрод в целом.

Общая сила тока, проходящего через рассматриваемую часть электрода, j; та часть его, которая проходит по электролиту, заполняющему поры, равна j_1. С удалением от внешней поверхности электрода вглубь величина j_1 убывает, так как все бо́льшая часть тока переходит из электролита в активную массу (рис. 1). По мере продвижения в глубь электрода, поляризация уменьшается и потенциал возрастает. Мы можем утверждать, что разность потенциалов между двумя параллельными слоями электрода количественно равна омическому падению напряжения, создаваемому током j_1 между этими двумя слоями.

Поскольку величина j_1 сама является переменной и уменьшается по мере продвижения в глубь электрода, указанное рассуждение применимо для расчетов только в дифференциальной форме. Возьмем две бесконечно близкие эквипотенциальные поверхность с расстоянием dx между ними. Пусть сопротивление электролита в порах между ними dr. Для пояснения на рис. 2 в верхней части схематически изображен участок пути тока в порах, а в нижней части — эквивалентная электрическая схема. Применяя закон Кирхгоффа к контуру $abcd$ в верхней части рисунка, или к эквивалентной схеме, и учитывая, что в данном случае сопротивление твердой фазы (на участке ad) считаем равным нулю, получаем

$$d\varphi = j_1 dr.$$

Так как мы выбрали часть электрода с поперечным сечением, равным единице, то

$$dr = \frac{dx}{\varkappa_1 \sigma_1},$$

где $\varkappa_1$ — удельная электропроводность электролита. Так как, далее, в нашем случае $\varphi = E$, из написанных выше равенств получаем

$$\frac{dE}{dx} = \frac{1}{\varkappa_1 \sigma_1} j_1. \tag{1}$$

Пусть, далее, при перемещении на dx величина тока j_1 уменьшается на dj_1. Это уменьшение происходит потому, что часть тока на участке dx ответвляется в стенки пор и переходит в твердую фазу. Сила тока, ответвившегося таким образом, равна объемной плотности тока в данной точке (j_S), помноженной на удельную внутреннюю поверхность S и на объем (dv). Так как поперечное сечение равно единице, то $dv = dx$. Следовательно,

$$-dj_1 = j_S S dx; \quad \frac{dj_1}{dx} = -S j_S. \tag{2}$$

Из (1) и (2) находим:

$$j_S = -\frac{\varkappa_1 \sigma_1}{S} \frac{d^2 E}{dx^2}. \tag{3}$$

Это дифференциальное уравнение устанавливает связь между распределением объемной плотности тока и потенциала по толще пластинчатого пористого электрода. К совершенно такому же результату мы приходим и в том случае, когда электрод является анодом. Заметим, что это уравнение имеет общий характер и не зависит от рода поляризации.

В принципе возможно для некоторых частных случаев проинтегрировать уравнение (3) и теоретически вычислить распределение плотности тока, причем степень надежности этого вычисления будет зависеть от того, насколько достоверно известен закон поляризации, т. е. функция

$$E = \varphi = f(j_S).$$

Практическое значение формулы (3) состоит в том, что она позволяет экспериментально определять характер распределения объемной плотности тока и, следовательно, работу электрода в глубину. В дальнейшем мы подробнее остановимся на методике таких определений. При двухсторонней работе электрода все вышеизложенное применимо по отношению к каждой из его половин.

3. Пластинчатый электрод со значительным сопротивлением активной массы

Рассмотрим сначала случай, когда электрод состоит из активной массы, спрессованной в виде брикета и окруженной перфорированной металлической оболочкой, служащей токоотводом. К этому виду пористых электродов относятся ламели положительных и отрицательных пластин юнгнеровских щелочных аккумуляторов, ламели отрицательных пластин эдисоновских аккумуляторов и ячейки коробчатых отрицательных пластин свинцовых аккумуляторов станционного типа.

Для характеристики реального пластинчатого электрода, работающего с обеих сторон, достаточно рассматривать только одну из половин его, получаемую сечением плоскостью, параллельной боковым поверхностям.

В отличие от предыдущей главы здесь мы не будем пренебрегать сопротивлением активной массы.

Пусть электрод является катодом. Выделим попрежнему часть электрода с величиной поверхности, равной единице. На расстояниях x и $x+dx$ от внешней поверхности проведем два сечения плоскостями, параллельными поверхности. Через каждое из этих сечений протекают два суммарных тока, перпендикулярных сечению: 1) ток в порах, заполненных электролитом, направленный от внешней поверхности внутрь электрода, j_1 и 2) ток в активной массе обратного направления (т. е. к электропроводной оболочке — токоотводу) — j_2. На участке dx они создадут противоположно направленные падения напряжения:

$$j_1 dr_1 = \frac{j_1}{\varkappa_1 \sigma_1} dx,$$

$$-j_2 dr_2 = -\frac{j_2}{\varkappa_2 \sigma_2} dx,$$

Рис. 3

где $\varkappa_2$—удельная электропроводность активной массы (с учетом контактных сопротивлений между частицами). Сумма этих двух падений напряжения должна равняться разности электродных потенциалов активной массы на расстояниях x и $(x+dx)$ от поверхности электрода, т. е. величине $d\varphi$ (см. схему на рис. 3):

$$\left(\frac{1}{\varkappa_1 \sigma_1} j_1 - \frac{1}{\varkappa_2 \sigma_2} j_2\right) dx = d\varphi$$

и

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{1}{\varkappa_1 \sigma_1} j_1 - \frac{1}{\varkappa_2 \sigma_2} j_2 . \tag{4}$$

В рассматриваемом случае для каждого поперечного сечения электрода имеет место равенство: $j_2 = -j_1$. Следовательно,

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{\varkappa_1 \sigma_1 + \varkappa_2 \sigma_2}{\varkappa_1 \varkappa_2 \sigma_1 \sigma_2} j_1 . \tag{5}$$

Далее, идя таким же путем, как выше, находим:

$$\frac{dj_1}{dx} = -S j_S ; \quad j_S = -\frac{1}{S} \frac{\varkappa_1 \varkappa_2 \sigma_1 \sigma_2}{\varkappa_1 \sigma_1 \varkappa_2 \sigma_2} \frac{d^2\varphi}{dx^2} . \tag{6}$$

В таком виде это уравнение удобно для интегрирования, что и может быть выполнено в некоторых частных случаях с указанными ниже оговорками.

Однако более общий интерес оно представляет в дифференциальной форме, так как в такой форме оно является достоверным независимо от рода поляризации и может служить средством экспериментального изучения распределения плотности тока. Для экспериментальных целей удобнее заменить φ величиной E, так как последнюю можно непосредственно измерять. Первый из названных потенциалов больше второго на величину омического падения напряжения, создаваемого током $-j_2$ на пути от данной точки до токоотвода, т. е. в данном случае до поверхности электрода:

$$\varphi = E + \frac{1}{\varkappa_2\sigma_2}\int\limits_0^x (-j_2)\,dx\,.$$

После дифференцирования по x и подстановки в (4) находим:

$$j_S = -\frac{\varkappa_1\sigma_1}{S}\,\frac{d^2E}{dx^2}\,. \tag{7}$$

Такой же результат получается и в случае электрода, работающего анодом. Уравнение (7) полностью совпадает с тем, которое было получено выше для электрода с ничтожно малым сопротивлением твердой фазы (3). Легко проверить правильность этого уравнения и для пластинчатых электродов с центральным расположением токоотвода, к которым относятся, например, положительные электроды сухих батарей галетного типа. Таким образом, уравнение (7) является универсальным для всех пористых электродов пластинчатой формы, независимо от величины электропроводности твердой фазы и от расположения токоотвода.

4. Цилиндрический электрод с внутренним цилиндрическим токоотводом

Пористые электроды рассматриваемой здесь формы применяются в гальванических элементах.

Пусть электрод служит катодом. Предполагается, что он окружен коаксиальным анодом, так что силовые линии везде перпендикулярны поверхности электрода. Обозначим R—радиус рассматриваемого цилиндрического электрода, H— его высоту, ρ— радиус внутреннего стержня — токоотвода. Эквипотенциальные поверхности внутри электрода являются коаксиальными цилиндрическими поверхностями. Возьмем две эквипотенциальные поверхности на расстояниях x и $x+dx$ от внешней поверхности электрода. Площадь каждой из них равна $2\pi(R-x)H$. Через эти поверхности протекают два суммарных тока:

1) I_1 — ток в порах, заполненных электролитом, и
2) I_2 — ток в активной массе.

Сумма их постоянна: $I_1+I_2=I$. Токи I_1 и I_2 имеют одинаковое направление — от поверхности электрода к центру. На участке dx они создают падения напряжения, равные

$$I_1\,\frac{1}{\varkappa_1\sigma_1 2\pi(R-x)H}\,dx \quad \text{и} \quad I_2\,\frac{1}{\varkappa_2\sigma_2 2\pi(R-x)H}\,dx.$$

Изменение электродного потенциала активной массы на промежутке dx равно разности этих падений напряжения:

$$d\varphi = \frac{\dfrac{1}{\varkappa_1\sigma_1}I_1 - \dfrac{1}{\varkappa_2\sigma_2}I_2}{2\pi(R-x)H}$$

и

$$\frac{1}{\varkappa_1\sigma_1}I_1 - \frac{1}{\varkappa_2\sigma_2}I_2 = 2\pi(R-x)H\,\frac{d\varphi}{dx}\,. \tag{8}$$

Дифференцируя по x и учитывая, что $I_2=I-I_1$, находим:

$$\frac{\varkappa_1\sigma_1+\varkappa_2\sigma_2}{\varkappa_1\varkappa_2\sigma_1\sigma_2}\,\frac{dI_1}{dx} = 2\pi(R-x)H\,\frac{d^2\varphi}{dx^2} - 2\pi H\,\frac{d\varphi}{dx}\,. \tag{9}$$

На участке dx ток I_1 уменьшается на величину dI_1 в силу того, что часть тока ответвляется в активную массу. Количество тока, перешедшее в активную массу, равно объемной плотности тока в данной зоне j_S, помноженной на удельную внутреннюю поверхность S и на объем dv, причем последний равен: $dv = 2\pi(R-x)Hdx$. Следовательно,

$$-dI_1 = j_S S 2\pi(R-x)Hdx; \quad \frac{dI_1}{dx} = -2\pi(R-x)HSj_S.$$

Подставив в (8), находим:

$$j_S = \frac{\varkappa_1\varkappa_2\sigma_1\sigma_2}{S(\varkappa_1\sigma_1+\varkappa_2\sigma_2)}\left(\frac{1}{R-x}\frac{d\varphi}{dx} - \frac{d^2\varphi}{dx^2}\right). \tag{10}$$

Для экспериментальных целей удобнее в уравнении (10) вместо φ ввести величину E — потенциал токоотвода по отношению к различным точкам электролита внутри электрода (расположенным на расстоянии x от поверхности). Связь между этими величинами в данном случае устанавливается следующим соотношением:

$$\varphi = E + \int\limits_x^{R-\rho} \frac{I_2}{\varkappa_2\sigma_2 2\pi(R-x)H}.$$

Это дает возможность выразить производную $\frac{d\varphi}{dx}$ через $\frac{dE}{dx}$ и получить следующее преобразованное уравнение:

$$j_S = \frac{\varkappa_1\sigma_1}{S}\left(\frac{1}{R-x}\frac{dE}{dx} - \frac{d^2E}{dx^2}\right). \tag{11}$$

Отличие от аналогичного уравнения для пластинчатых электродов (3,7) заключается в добавочном слагаемом $\frac{\varkappa_1\sigma_1}{S(R-x)}\frac{dE}{dx}$, отражающем специфическое влияние цилиндрической формы, в силу которой силовые линии концентрируются по мере продвижения к оси электрода.

5. Влияние диффузионного потенциала

Если при прохождении тока происходят значительные изменения концентрации электролита внутри электрода, то устанавливающийся градиент концентрации обусловливает наличие диффузионного потенциала, который добавляется к омическому падению напряжения или вычитается из него, смотря по направлению. В этом случае, в уравнениях [(4), (5), (6), (8), (9), (10)] вместо членов $\frac{d\varphi}{dx}$ и $\frac{d^2\varphi}{dx^2}$ должны быть подставлены, соответственно, величины $\frac{d\varphi}{dx} \pm \frac{d\pi}{dx}$ и $\frac{d^2\varphi}{dx^2} \pm \frac{d^2\pi}{dx^2}$, где π — диффузионный потенциал.

6. Метод экспериментального изучения распределения потенциалов и токов внутри пористых электродов

Принцип метода заключается в измерении потенциала поляризуемого электрода по отношению к стандартному полуэлементу, капилляр которого располагается в различных точках внутри электрода. Таким путем находится зависимость $E = f(x)$, на основании которой можно вычислить величины $\frac{dE}{dx}$ и $\frac{d^2E}{dx^2}$.

Если диффузионные потенциалы малы, так что ими можно пренебречь, то определение указанных выше производных при различных значениях x позволяет судить о распределении объемной плотности поляризующего тока j_S, которая пропорциональна величине $\frac{d^2E}{dx^2}$ в плоских электродах, или величине $\frac{1}{R-x}\frac{dE}{dx} - \frac{d^2E}{dx^2}$ — в цилиндрических электродах.

Так как нас интересует не величина E, как таковая, а лишь ее изменения при изменениях x, то вместо измерения потенциала электрода по отношению к стандартному полуэлементу удобнее измерять разность потенциалов двух одинаковых стандартных полуэлементов, капилляр одного из которых расположен неподвижно у внешней поверхности электрода, а второго может помещаться внутри электрода на различных расстояниях от его поверхности. Как легко видеть, измеряемая таким образом величина равна

$$\Delta E = E_x - E_0 = E_x + \text{const}$$

и производные ее по x равны производным величины E.

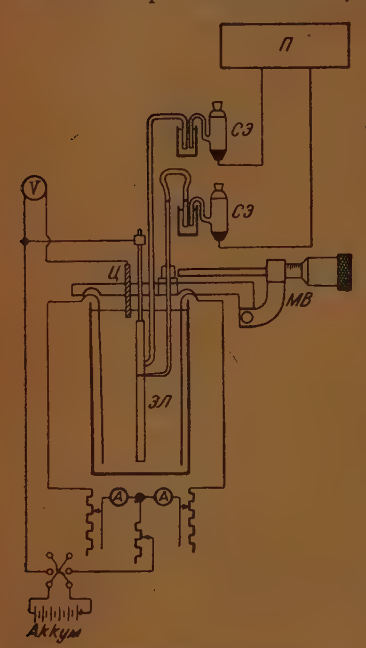


Рис. 4. Схема измерительной установки; *ЭЛ* — изучаемый электрод; *СЭ* — стандартный полуэлемент; *Ц* — цинковый электрод; *МВ* — микрометрический винт; *П* — потенциометр

В качестве примера приводим результаты исследования положительной пластины щелочного аккумулятора системы Юнгнера. Схема применявшейся аппаратуры приведена на рис. 4.

Изучаемая пластина располагалась в электролите вертикально между двумя противоположными электродами в виде никелированных железных сеток. Ток от внешнего источника мог пропускаться в направлении заряда или разряда пластины (анодная или катодная поляризация), причем электрическая схема обеспечивала равенство плотности тока на одной и на другой стороне пластины. Электролитом служил раствор KOH плотностью 1,20.

Измерялась разность потенциалов между двумя насыщенными каломельными электродами, соединенными с исследуемой ячейкой с помощью электролитических ключей, заполненных таким же щелочным электролитом (KOH уд. в. 1,20). Кончик одного из них примыкал неподвижно к поверхности пластины, а тонкий капилляр второго с помощью микрометрического винта вдвигался в узкое отверстие (около 0,3 мм), просверленное в пластине.

Измерение потенциалов производилось компенсационным аппаратом Гартманн и Браун по схеме Фейснера с зеркальным гальванометром чувствительностью 10^{-9} амп в качестве нуль-инструмента. Точность измерений составляла 0,05 мв.

Так как измеряемые величины обнаруживают некоторую изменчивость за время опыта, весь цикл измерений ΔE при различных x повторялся два или три раза, и по полученным результатам строились кривые изменения ΔE с течением времени для каждого значения x.

Io этим кривым определялась зависимость ΔE от x для одного какого-нибудь момента времени. Для дальнейшего удобнее вместо величины x ввести величину $Z = d - x$, где d — половина толщины пластины. Таким образом, Z представляет собой расстояние от середины пластин до рассматриваемой точки.

На рис. 5 приведена экспериментальная кривая $\Delta E = f(Z)$, полученная при разряде пластины током $5 \cdot 10^{-3}$ А на 1 см². Данные относятся к моменту времени, при котором общий потенциал пластины, измеренный по отношению к цинковому электроду (обычно применяемому в аккумуляторной технике), был равен 1,66 в и пластина была разряжена приблизительно на 40%. Точки перегиба у концов кривой

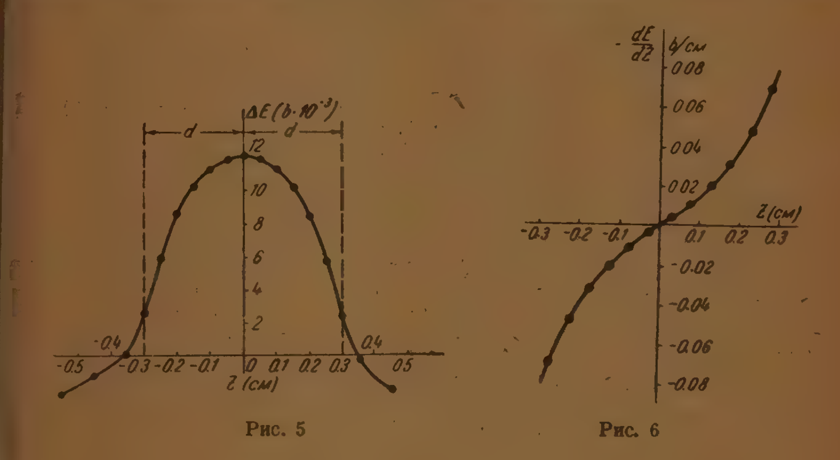


Рис. 5 Рис. 6

соответствуют переходу от криволинейного закона распределения потенциала внутри пластин к прямолинейному падению напряжения во внешнем электролите. В этих граничных участках кривая имеет искаженную форму и эти переходные участки не могут, конечно, соответствовать закономерностям, описываемым выведенными выше уравнениями. Указанное искажение имеет место в устьях отверстия и при достаточно малом диаметре отверстия оно лишь незначительно простирается внутрь пластины. Закономерная кривая на всем протяжении внутрь пластин имеет выпуклую форму, $\frac{d^2E}{dZ^2} < 0$.

По табличным данным произведено приближенное определение $\frac{dE}{dZ}$ и $\frac{d^2E}{dZ^2}$. Зависимость этих величин от Z приведена на рис. 6 и 7. Так как концентрационные изменения в данном случае незначительны и диффузионным потенциалом можно пренебречь, кривая на рис. 6 показывает в то же время характер изменения силы тока в электролите в порах электрода, а по кривой на рис. 7 можно судить об интересующем нас распределении объемной плотности поляризующего тока.

На рис. 8 приведены результаты повторного испытания той же пластины при 25%-ной степени разряженности, а на рис. 9 — кривая распределения потенциалов при заряде пластины с такой же плотностью тока. (Кривая дана для половины пластины.)

Аналогичный метод был применен и для изучения распределения потенциала внутри цилиндрического электрода элемента системы Лекланше с жидким электролитом (20% NH_4Cl) с коаксиально расположенным цилиндрическим анодом. Внешний диаметр электрода $2R = 5{,}6$ см,

диаметр внутреннего стержня-токоотвода $2\rho = 1,8$ см, плотность разряд ного тока $7 \cdot 10^{-4}$ А на 1 см² внешней поверхности, степень раз ряженности — 0,026 А час на 1 см³ деполяризатора. На рис. 1 приведена начальная часть кривой $\Delta E\,(x)$.

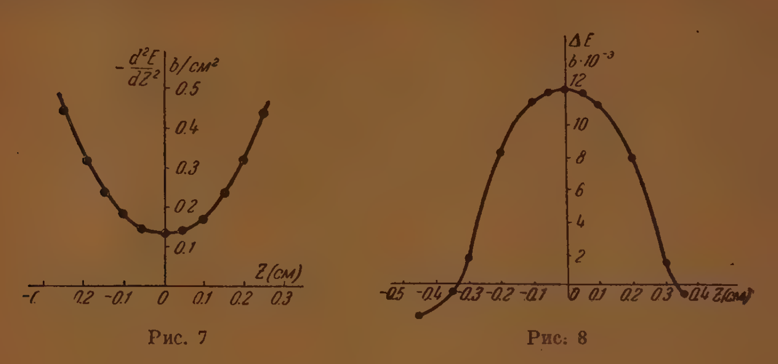


Рис. 7 Рис. 8

Здесь также наблюдается переходной участок от вогнутой криво падения напряжения во внешнем электролите между цилиндрическим электродами, описываемой формулой $\frac{I}{\pi H \varkappa_1} \ln \frac{Z}{R}$, к выпуклой криво внутри электрода. На рис. 11 приведена кривая на большем протяжении внутри электрода, полученная при другом измерении. Аналогично тому, как в пластинчатых электродах, величина $\frac{dE}{dx}$ стремится к нулю в центре электрода.

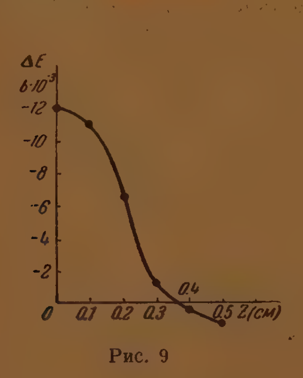


Рис. 9

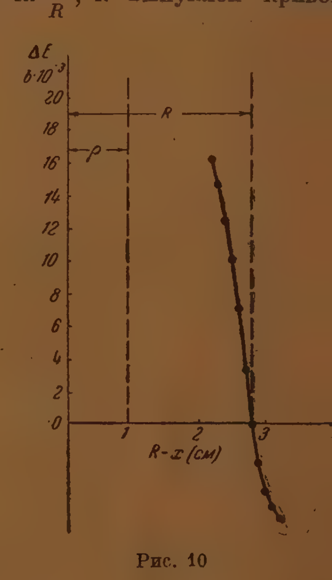


Рис. 10

Это находится в полном соответствии с теорией, так как из уравне ния (7) нетрудно найти следующее соотношение: $\frac{1}{\varkappa_1 \sigma_1} I_1 = 2\pi (R - x) H \frac{dE}{dx}$

а сила тока в электролите (в порах) по мере углубления должн уменьшаться и в середине электрода (при $x = R - \rho$) доходить до нуля Однако в данном случае окончательные выводы о распределении токо трудно сделать ввиду того, что диффузионные потенциалы здесь могу играть существенную роль.

7. Обсуждение результатов

Предложенный метод изучения распределения токов внутри пористых электродов не может быть проверен непосредственно, так как отсутствует какой-либо другой метод. Однако косвенной проверкой может служить соответствие выведенных дифференциальных уравнений (положенных в основу метода) с экспериментальными данными. Произведем такую проверку для случая щелочного аккумулятора, так как в данном случае при условии принятия некоторых вероятных допущений уравнение может быть проинтегрировано.

Перепишем уравнение (6) в форме:

$$j_S = \frac{1}{S} \frac{\varkappa_1 \varkappa_2 \sigma_1 \sigma_2}{\varkappa_1 \sigma_1 + \varkappa_2 \sigma_2} \frac{d^2\varphi}{dZ^2}. \qquad (12)$$

Для решения уравнения нужно задаться видом функции $j_S(\varphi)$. Концентрационные изменения в данном случае несущественны, и мы будем считать, что концентрационной поляризацией можно пренебречь.

Как известно, для металлических электродов и для газовых электродов (в том числе и для кислородного электрода) искомая функция имеет экспоненциальный характер как при катодной, так и при анодной поляризации. Металлооксидный электрод, применяемый в положительных аккумуляторных пластинах, имеет много общих черт с кислородным электродом, для которого доказана применимость теории замедленного разряда ионов [1,2].

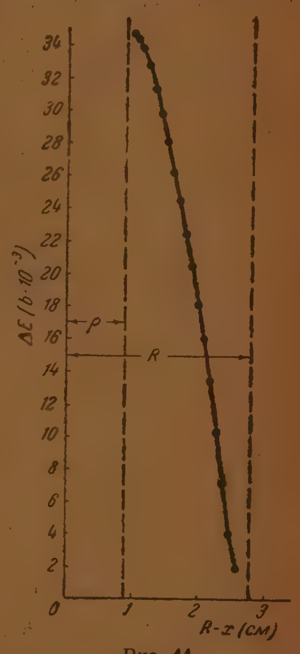


Рис. 11

Это дает нам основание выразить функцию $j_S(\varphi)$ в следующей форме:

$$j_S = K\left\{\exp\left[\frac{\alpha_1(\varphi_p - \varphi)}{RT} nF\right] - \exp\left[-\frac{\alpha_2(\varphi_p - \varphi)}{RT} nF\right]\right\}, \qquad (13)$$

где φ_p — равновесный потенциал (катодное направление тока принято за положительное).

При значительной катодной поляризации вторым экспоненциальным членом можно пренебречь и тогда получаем:

$$j_S = K \exp\left[\frac{\alpha_1(\varphi_p - \varphi)}{RT} nF\right] = K \exp\left[\frac{1}{b}(\varphi_p - \varphi)\right]; \quad \varphi = \varphi_p - b \ln \frac{j^S}{K}. \qquad (14)$$

Ввиду малой изученности рассматриваемой области трудно сделать какие-либо утверждения о численной величине предлогарифмического коэффициента b. Мы ограничимся только весьма вероятным предположением, что искомая зависимость j_S от φ выражается функцией экспоненциального вида, не решая пока вопроса о численной величине констант.

Подставив экспоненциальную функцию в уравнение (12), получаем:

$$\frac{d^2\varphi}{dZ^2} = KS \frac{\varkappa_1 \sigma_1 + \varkappa_2 \sigma_2}{\varkappa_1 \varkappa_2 \sigma_1 \sigma_2} e^{\frac{1}{b}(\varphi_p - \varphi)} = KSAe^{\frac{1}{b}(\varphi_p - \varphi)}, \qquad (15)$$

где

$$A = \frac{\varkappa_1\sigma_1 + \varkappa_2\sigma_2}{\varkappa_1\varkappa_2\sigma_1\sigma_2}.$$

Пограничные условия определяем на основании уравнения (5), исходя из того, что $j_1 = 0$ при $Z = 0$ и $j_1 = j$ при $Z = d$. * Следовательно —

$$\left(\frac{d\varphi}{dZ}\right)_{Z=0} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{d\varphi}{dZ}\right)_{Z=d} = -Aj.$$

Решая уравнение (15), находим:

$$\varphi = a + 2b \ln \cos \omega Z, \tag{16}$$

где

$$a = \varphi_p + b \ln K \frac{A \cdot S}{\omega^2},$$

а постоянная ω определяется равенством $2b\omega \operatorname{tg} \omega d = Aj$.

Переходя к величине E, находим:

$$E = a_1 + \beta \ln \cos \omega Z, \tag{17}$$

где

$$a_1 = a + 2\frac{\varkappa_1\sigma_1}{\varkappa_1\sigma_1 + \varkappa_2\sigma_2} b \ln \cos \omega d; \quad \beta = 2\frac{\varkappa_2\sigma_2}{\varkappa_1\sigma_1 + \varkappa_2\sigma_2} b.$$

Измерявшаяся нами экспериментально величина ΔE должна быть равна:

$$\Delta E = E_x - E_0 = \beta' \lg \frac{\cos \omega Z}{\cos \omega d} = a_2 + \beta' \lg \cos \omega Z, \tag{18}$$

где

$$a_2 = -\beta' \lg \cos \omega d; \quad \beta' = 2{,}303\,\beta.$$

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 5, хорошо удовлетворяют уравнению (18), если принять $\omega = 3{,}76$ см$^{-1}$, $\beta' = 0{,}026$ в и учесть, что величина d в этом опыте равнялась 0,3 см. При этом $a_2 = 0{,}012$ в.

На рис. 12 построен график функции

$$\Delta E = 0{,}012 + 0{,}026 \lg \cos (3{,}76Z),$$

причем на нем же нанесены экспериментальные точки.

Для силы тока в порах на основании уравнения (5) находим следующее выражение:

$$j_1 = -\varkappa_1\sigma_1 \frac{dE}{dZ}.$$

Подставив сюда E из уравнения (17), получаем:

$$j_1 = \varkappa_1\sigma_1\beta\omega \operatorname{tg} \omega Z = 2\frac{b}{A}\omega \operatorname{tg} \omega Z. \tag{19}$$

---

* Второе пограничное условие исходит из предположения, что силовые линии не замыкаются на внешней металлической оболочке пластины, а проходят сквозь перфорацию в поры активной массы. Это должно быть приблизительно верным при стационарном состоянии, за исключением процесса заряда акумулятора, при котором разряд ионов и газовыделение имеют место и на внешней оболочке пластин.

Для величины плотности поляризующего тока на основании уравнения (7) получаем следующее выражение:

$$j_S = \frac{\varkappa_1 \delta_1}{S} \beta\omega^2 \frac{1}{\cos^2 \omega Z} = 2b \frac{\omega^2}{AS} \frac{1}{\cos^2 \omega Z}. \qquad (20)$$

На рис. 13 приведены графики функций

$$-\frac{dE}{dZ} = \beta\omega \operatorname{tg} \omega Z \quad \text{и} \quad -\frac{d^2E}{dZ^2} = \frac{\beta\omega^2}{\cos^2 \omega Z}$$

при

$$\beta = \frac{\beta'}{2,303} = 0,011 \text{ в} \quad \text{и} \quad \omega = 3,76 \text{ см}^{-1}.$$

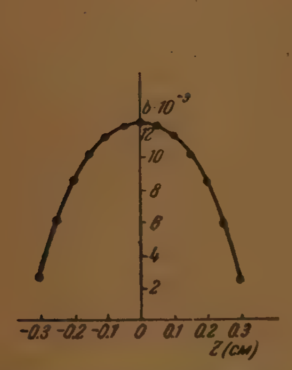


Рис. 12. График функций $\Delta E = 0,012 + 0,026 \lg \cos(3,76Z)$
● — экспериментальные точки

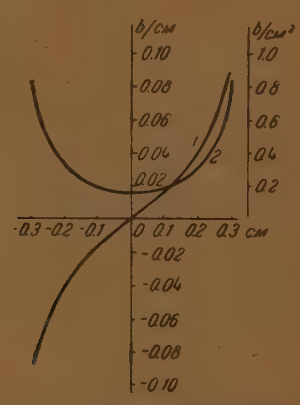


Рис. 13. График функций $\beta\omega \operatorname{tg} \omega Z$ (1) и $\beta \frac{\omega^2}{\cos^2 \omega Z}$ (2) при $\beta = \frac{\beta'}{2,303} = 0,011$ в и $\omega = 3,76$ см$^{-1}$

Так как экспериментальная кривая (рис. 5) при соответствующем выборе коэффициентов удовлетворяет уравнению (18), то естественно, что и найденные из этого уравнения тангенсоидальная зависимость для j_1 и формула (20) для j_S также хорошо выражают характер изменения этих величин, выявленный на основании опытных данных (рис. 6 и 7).

В случае очень малой поляризации использование логарифмической зависимости (14) должно становиться неточным. В этих условиях уравнение (13) даст приближенную линейную зависимость потенциала от плотности тока, которую, полагая $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{2}$, можно выразить следующим образом:

$$j_S = K \frac{\varphi_p - \varphi}{RT} nF = K_1 (\varphi_p - \varphi).$$

Основное дифференциальное уравнение приобретает следующий вид:

$$\frac{d^2\varphi}{dZ^2} = K_1 AS (\varphi_p - \varphi). \qquad (21)$$

Решение этого уравнения при прежних пограничных условиях приводит к следующему результату:

$$\varphi = \varphi_0 - \mu\, \mathrm{ch}\, mZ, \tag{22}$$

где

$$\mu = \frac{A}{m\, \mathrm{sh}\, md}\, j; \quad m^2 = K_2 AS.$$

Так как при $Z = d$ $\varphi = \varphi_d = E_p$, из уравнения (22) следует линейная зависимость общего потенциала электрода от внешней плотности тока j. Этим указываются границы его применимости: очевидно, оно может быть применимо только для таких электродов и в таких пределах плотности тока, когда поляризационную характеристику всего электрода в целом можно считать прямолинейной.

Выводы

1. Рассмотрено влияние омического падения напряжения внутри пористых электродов на неравномерность их поляризации. Выведены дифференциальные уравнения, устанавливающие связь между распределением потенциала и распределением плотности тока внутри пористых электродов плоской и цилиндрической формы.

2. Показана возможность использования этих уравнений для экспериментального изучения распределения плотности тока в некоторых пористых электродах, применяемых в химических источниках тока.

3. Измерено распределение потенциалов по толще положительной пластины щелочного аккумулятора при катодной поляризации и показано соответствие полученных данных с теоретическим уравнением, выведенным для плоских пористых электродов.

Ленинградское отделение
Центрального научно-исследовательского
института [illegible]
Ленинград

Поступила
4. VIII 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская, Журн. физ. хим. 9, 763, 1937.
2. О. К. Давтян, Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, изд. Академии Наук СССР, Москва, 1947.

ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

II. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ ТЕЧЕНИИ

В. ЛЕВИЧ

§ 1. Турбулентное течение жидкости

В предыдущей работе, имеющейся в дальнейшем I [1], мы рассматривали диффузионный потенциальный ток при ламинарном течении жидкости в пограничном слое. На практике, однако, часто приходится иметь дело с течением при очень больших числах Рейнольдса или в таких геометрических условиях, которые способствуют турбулизации течения в пограничном слое. При обтекании пластинки спокойным потоком жидкости турбулентное течение в пограничном слое наступает при числах Рейнольдса порядка 10^5. Однако при увеличении степени турбулентности набегающего потока, т. е. возмущении его различными способами, это значение может быть существенно снижено.

Теория турбулентного течения жидкости позволяет найти диффузионный ток и в случае турбулентного течения жидкости в пограничном слое. Поскольку современные представления о природе турбулентного движения мало известны химикам, целесообразно их вкратце изложить [2]. Согласно современным представлениям турбулентное течение жидкости характеризуется наличием чрезвычайно нерегулярного, хаотического течения жидкости, причем скорость течения непрерывно колеблется в пространстве и во времени около среднего значения.

Траектории жидких частиц в турбулентном потоке чрезвычайно сложны, что приводит к весьма интенсивному перемешиванию жидкости. Можно считать, что на некоторое усредненное течение жидкости накладывается хаотическое пульсационное движение.

Пульсационное движение жидкости можно разложить на совокупность большого числа турбулентных пульсаций разного масштаба и интенсивности. Под масштабом или амплитудой движения мы будем в дальнейшем понимать порядок величины тех расстояний, на протяжении которых скорость движения успевает заметно измениться. Наибольшими скоростями обладают самые крупномасштабные движения, играющие основную роль в турбулентном потоке.

Амплитуды этих движений имеют порядок величины l, что и основной масштаб движения (например, сечение трубы, размеры обтекаемого тела). Скорости же имеют порядок Δv, где Δv — величина изменения средней скорости течения на расстоянии порядка l, т. е. такой же порядок величины, как и средняя скорость течения.

На эти основные крупномасштабные пульсации накладываются, подобно ряби на мелкой волне, мелкомасштабные движения, амплитуда которых мала по сравнению с l.

Оказывается, что скорости этих движений также малы по сравнению со скоростями основных пульсаций, а именно

$$v_\lambda \sim \Delta U \left(\frac{\lambda}{l}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad (1$$

где v_λ — скорость движения с амплитудой λ.

Каждое пульсационное движение можно характеризовать своим собственным числом Рейнольдса $\mathrm{Re}_\lambda = \frac{v_\lambda \cdot \lambda}{\nu}$. У крупномасштабных движений число Рейнольдса имеет тот же порядок величины, что и число Рейнольдса основного (усредненного) движения $\mathrm{Re} = \frac{\Delta U \cdot l}{\nu}$, т. е. весьма велико. Поэтому для этих движений вязкость жидкости не играет никакой роли. У мелкомасштабных движений число Рейнольдса уменьшается с масштабом и, наконец, при амплитуде движений порядка некоторой λ_0 становится порядка единицы. Из определения и (1) легко найти, что

$$\lambda_0 = \left(\frac{\nu}{\Delta U}\right)^{\frac{3}{4}} l^{1/4} = \frac{l}{\mathrm{Re}^{3/4}}. \qquad (2$$

Согласно современным представлениям, весьма большая диссипация энергии при турбулентном движении осуществляется путем постепенной передачи энергии от самых быстрых и мощных крупномасштабных движений к наиболее мелким движениям с амплитудой λ_0, у этих же последних энергия диссипируется и переходит в тепло с помощью вязкого механизма.

Формально усредненное движение жидкости может описываться как некоторое течение жидкости, характеризуемой турбулентной вязкостью $\nu_{\text{турб.}}$ (не имеющей ничего общего с истинной вязкостью ν). Турбулентная вязкость, характеризующая турбулентный поток жидкости, должна выражаться через основные величины, определяющие его свойства. Такими величинами являются изменение средней скорости потока ΔU, характерные размеры области течения l и плотность жидкости ρ (вязкость ν не входит, так как число Рейнольдса очень велико). Единственной величиной размерности вязкости, которую можно составить из этих трех величин, является $\Delta U \cdot l$, поэтому по порядку величины

$$\nu_{\text{турб.}} = \Delta U \cdot l. \qquad (3$$

Характерной особенностью турбулентного потока, текущего вблизи твердой стенки, является то обстоятельство, что амплитуда турбулентного движения не может превышать расстояния до этой стенки, т. е. $\lambda_{max} \sim y$, где y — координата, отсчитываемая от стенки.

Изменение средней скорости течения вдоль стенки на расстоянии от нуля (на стенке, где скорость равна нулю) до y (где средняя скорость равна $U(y)$) равно, очевидно,

$$\Delta U \sim y \frac{\partial u}{\partial y}. \qquad (4$$

Поэтому для турбулентной вязкости при течении вдоль стенки имеем

$$\nu_{\text{турб.}} \sim y^2 \frac{\partial u}{\partial y} = \alpha y^2 \frac{\partial u}{\partial y}, \qquad (3$$

где α — постоянная, значение которой должно определяться из опыта. Она оказывается равна 0,17. Если обозначать через σ силу, действующую на 1 см² стенки, то можно написать, как и для обычного вязкого течения, закон Ньютона

$$\sigma = \rho \nu_{\text{турб.}} \frac{\partial u}{\partial y},$$

или, подставляя $\nu_{\text{турб.}}$,

$$\sigma = \alpha \rho y^2 \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2.$$

Интегрируя это соотношение, находим закон распределения тангенциальной скорости в турбулентном потоке жидкости:

$$u = \sqrt{\frac{\sigma}{\alpha\rho}} \ln(y + c) = V_0 \ln(y + c), \tag{5}$$

где $V_0 = \sqrt{\frac{\sigma}{\alpha\rho}}$ является характерной скоростью турбулентного потока и c — постоянная интегрирования.

Пульсационные скорости жидких частиц, принимающих участие в турбулентном движении, имеют как раз порядок V_0. В частности, нормальная компонента пульсационной скорости также порядка V_0.

Логарифмический закон распределения средней скорости не может, очевидно, применяться вплоть до самой стенки. Действительно, уменьшение амплитуды турбулентных пульсаций по мере приближения к стенке приводит к тому, что на некотором расстоянии δ_0 от нее турбулентная вязкость становится того же порядка величины, что и кинематическая вязкость ν, иначе говоря, число Рейнольдса $\frac{u(\delta_0)\,\delta_0}{\nu}$ становится равным единице. Из требования $\mathrm{Re} \sim 1$ находим, что

$$\delta_0 \sim \frac{\nu}{V_0}. \tag{6}$$

Величина δ_0 носит название толщины вязкого подслоя (обычно ее называют ламинарным подслоем, что ведет к ряду недоразумений).

Комбинируя (6) и (5), можно написать

$$u = V_0 \ln \frac{y}{\delta_0}. \tag{5'}$$

При $y < \delta_0$, т. е. в вязком подслое турбулентное движение не прекращается, но изменяется характер распределения скоростей.

Именно, в вязком подслое средняя скорость течения вдоль стенки выражается обычной формулой вязкого течения (1,3). Пульсационная скорость v'_x имеет тот же порядок величины, т. е. $v'_x = \beta\left(\frac{y}{\delta_0}\right)$, где β не зависит от y. Из уравнения непрерывности вытекает, что нормальная компонента пульсационной скорости

$$v'_y = V_0 \left(\frac{y}{\delta_0}\right)^2$$

$\left(\text{так как } \frac{\partial v'_y}{\partial y} = -\frac{\partial v'_x}{\partial x}\right)$.

Таким образом распределение скоростей сходно с распределением скоростей в ламинарном пограничном слое.

Что же касается масштаба турбулентных пульсаций, то они могут быть найдены из соотношения $l = \frac{V_0}{\tau}$, где τ — период движения. В вязком подслое периоды турбулентных пульсаций не зависят от расстояния до стенки. Это видно из того факта, что в вязком подслое урав-

нения движения линейны (так как число Рейнольдса меньше единицы) и, следовательно, периоды являются константами.

Поэтому масштаб турбулентных пульсаций, перпендикулярных к стенке $l = \mathrm{const}\, y^{2/\delta_0}$ *.

Более точная теория показывает [2], что логарифмический закон справедлив лишь до расстояний от стенки $y \sim d$.

При $y \sim d$ выполняется равенство

$$U_0 = V_0 \ln \frac{d}{\delta_0}, \tag{7}$$

где U_0 — скорость жидкости во внешнем потоке.

Величина d носит название толщины турбулентного пограничного слоя. Оказывается, далее, что d (а с ней и V_0) является медленно меняющейся функцией координаты, отсчитываемой от точки набегания потока.

Именно, оказывается, что зависимость V_0 и d от координаты x определяется формулой (7) и формулой

$$d \sim \frac{V_0 x}{U_0}. \tag{8}$$

Приведенные формулы справедливы лишь для гладких пластинок. В случае шероховатых пластинок, у которых размер шероховатости превышает толщину вязкого подслоя, в формуле (5) вместо δ_0 следует подставить размер шероховатости.

После этого краткого изложения теории турбулентного движения можно перейти к вопросу о конвективной диффузии в турбулентном потоке жидкости. При этом мы будем считать, что число Прандтля весьма велико по сравнению с единицей. Случай числа Прандтля порядка единицы разобран в теории теплопередачи.

§ 2. Диффузия к гладкой пластинке

Интенсивное размешивание в турбулентном потоке жидкости приводит к тому, что эффективная толщина диффузионного пограничного слоя уменьшается, а диффузионный ток увеличивается по сравнению с ламинарным потоком.

Аналогия между течением жидкости и конвективным переносом вещества остается в силе и при турбулентном режиме течения. Поэтому для нахождения распределения средней концентрации в слое жидкости вблизи твердой поверхности реакции, можно поступить так же, как и при исследовании турбулентного течения. Именно, перенос вещества в турбулентном потоке можно характеризовать некоторым эффективным коэффициентом турбулентной диффузии $D_{\text{турб.}}$, являющимся аналогом турбулентной вязкости:

$$D_{\text{турб.}} \sim v_y \cdot l, \tag{9}$$

где v_y — турбулентная скорость по направлению к стенке и l имеют то же значение, что в (3). При этом поток вещества, переносимый к поверхности реакции турбулентными пульсациями, равен

$$j = D_{\text{турб.}} \frac{\partial c}{\partial y}. \tag{10}$$

* Эти соображения были высказаны автору Акад. Л. Ландау, за что мы приносим ему особую благодарность.

Структура диффузионного пограничного слоя оказывается более сложной, чем ламинарного. Именно, оказывается, что его можно разбить на три области. Мы разберем их последовательно:

1. $y > \delta_0$. В области собственно турбулентного пограничного слоя, согласно сказанному выше о распределении скоростей и масштабов движения, $v_y \sim V_0$, $\lambda \sim y$, так что

$$D_{\text{турб.}} \sim V_0 y \qquad j = \beta V_0 y \frac{\partial c}{\partial y},$$

где β — постоянная. Отсюда $c = \frac{j}{\beta V_0} \ln y + c_1$, где c_1 — постоянная интегрирования. Сравнивая это с (5), мы находим, что в этой области распределение скоростей и концентраций подобны.

2. $\delta < y < \delta_0$. В вязком подслое вследствие малости коэффициента диффузии (по сравнению с вязкостью жидкости ν) вещество попрежнему переносится турбулентными пульсациями. Действительно, здесь число Рейнольдса порядка единицы, но число Пекле еще велико.

Турбулентный коэффициент диффузии в этой области равен, согласно сказанному выше о характере пульсаций внутри вязкого подслоя

$$D_{\text{турб.}} = \text{const}\, y^4 V_0 \delta_0^{-3},$$

так что в этой области

$$j = \frac{\gamma y^4 V_0}{\delta_0^3} \frac{\partial c}{\partial y}.$$

Интегрируя, находим

$$C_{\text{II}} = -\frac{j \delta_0^3}{3 \gamma V_0} \frac{1}{y^3} + c_2, \tag{11}$$

где c_2 — новая постоянная интегрирования.

В области II подобие в распределении скоростей и концентраций оказывается нарушенным. Из (11), однако, вытекает, что при достаточно малых значениях y турбулентный коэффициент диффузии становится настолько малым, что сравнивается с обычным коэффициентом молекулярной диффузии D. Обозначим через δ_1 то расстояние, при котором выполнено условие $D_{\text{турб.}} \sim D$. Тогда из (10) имеем

$$\text{const} \frac{\delta^4}{\delta_0^3} V_0 \sim D$$

или

$$\delta_1 \sim \left(\frac{D}{V_0}\right)^{1/4} \delta^{3/4} \sim \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/4} \delta_0$$

в силу (6).

Величину δ_1 можно назвать толщиной диффузионного подслоя.

3. $y < \delta$. Внутри диффузионного подслоя коэффициент турбулентной диффузии становится меньше, чем обычный коэффициент диффузии.

Поэтому здесь поток вещества выражается простым законом

$$j = D \frac{\partial c}{\partial y} \quad \text{или} \quad C_{\text{III}} = \frac{j}{D} y$$

при $y = 0$, $C = 0$ согласно (I, 17).

На границе области (I/II) и (II/III), C_{I}, C_{II} и C_{III} должны непрерывно переходить друг в друга. Кроме того, диффузионный ток j должен, очевидно, иметь одно и то же значение во всех областях.

Наконец, при $y = d$ на внешней границе турбулентного пограничного слоя концентрация C_{I} совпадает с концентрацией раствора C_0.

Приравнивая $C_I = C_{II}$ при $y = \delta_0$, $C_{II} = C_{III}$ при $y = \delta$ и $C_I = C_0$, при $y = d$, находим окончательно:

$$j = \frac{C_0}{\frac{1}{\beta V_0}\ln\frac{\delta_0}{d} + \frac{\delta_0^3}{3\gamma V_0}\left(\frac{1}{\delta^3} - \frac{1}{\delta_0^3}\right) + \frac{\delta_1}{D}}. \tag{12}$$

Выражение (11) для концентрации и (12) для тока показывает, что лимитирующим процессом при переносе вещества из толщи раствора к поверхности пластинки является молекулярная диффузия через диффузионный пограничный слой, но не перенос турбулентными пульсациями в турбулентном пограничном слое или вязком подслое.

Поскольку численные коэффициенты β и γ имеют порядок единицы, а число Прандтля $\Pr = \frac{\nu}{D}$ велико, выражение (12) допускает существенное упрощение. Полагая $\delta \sim \Pr^{1/4}\delta_0$ и $V_0 = \frac{\nu}{\delta_0}$, находим

$$j = \frac{DC_0}{\frac{D\delta_0}{\beta\nu}\ln\frac{d}{\delta_0} + \left(\frac{1}{3\gamma} + 1\right)\left(\frac{\Pr}{\nu}\right)^{-1/4}\cdot\delta_0} \cong \frac{DC_0}{a\Pr^{-1/4}\delta_0}, \tag{13}$$

где через a обозначена величина $\left(1 + \frac{1}{3\gamma}\right)$.

Полный ток на поверхность пластинки (с одной стороны ее)

$$I = \int j\,ds = \frac{DC_0 b}{a\Pr^{-1/4}}\int_0^l \frac{dx}{\delta_0}. \tag{14}$$

где b — ширина пластинки.

Для вычисления последнего интеграла удобно выразить толщину вязкого подслоя δ_0 через так называемый коэффициент сопротивления C_f. Последний определяется как отношение силы трения σ, действующей на единицу поверхности пластинки, к динамическому напору $\frac{\rho U_0^2}{2}$, т. е.

$$c_f = \frac{\sigma}{\rho\frac{U_0^2}{2}} = 2\alpha\left(\frac{V_0}{U_0}\right)^2. \tag{15}$$

Исключая V_0 из (15), (7) и (3), находим следующее выражение для c_f

$$\sqrt{\frac{2\alpha}{c_f}} = \ln\left(\frac{U_0 x}{\nu}\cdot c_f\right).$$

Для придания этому соотношению большей точности над знаком логарифма вводят эмпирический множитель. Тогда коэффициент сопротивления определяется следующей неявной формулой

$$\frac{1}{\sqrt{c_f}} = 1{,}7\ln\left(6{,}6\,\frac{U_0 x c_f}{\nu}\right). \tag{15'}$$

Наряду с коэффициентом сопротивления c_f вводят интегральный коэффициент сопротивления c_f (отнесенный на единицу длины пластинки), определяемый как отношение полной силы, действующей на одну сторону пластинки к напору, т. е.

$$C_f = \frac{F}{\rho\frac{U_0^2}{2}\cdot l} = \frac{\int\limits_0^l \sigma dx}{\frac{1}{2}\rho U_0^2 l} = \frac{1}{l}\int\limits_0^l c_f\,dx.$$

Можно показать, что с логарифмической точностью, при больших значениях чисел Рейнольдса

$$C_f = c_f(l)\left[1 + \frac{2}{\ln(6{,}6\,l\cdot c_f)}\right],$$

где $c_f(l)$ — значение c_f по (15′) при $x = l$ и, далее, что

$$\sqrt{C_f} = c_f\left(1 + \frac{1}{\ln(6{,}6\,C_f l)}\right) \simeq \frac{1}{1{,}7\ln\left(2{,}4\,C_f\frac{Ul}{\nu}\right)} \tag{16}$$

Вернемся теперь к интегралу в (13). Согласно (6) и (13) его можно переписать в виде:

$$\int\limits_0^l \frac{dx}{\delta_0} = \int\limits_0^l \frac{V_0}{\nu}\,dx = \frac{U_0}{\nu\sqrt{2\varkappa}}\int\limits_0^l \sqrt{C_f}\,dx.$$

Интегрируя по частям, имеем:

$$\int\limits_0^l \frac{dx}{\delta_0} = \frac{U_0}{\nu\sqrt{2\varkappa}}\left(l\sqrt{C_f} - \frac{1}{2}\int\limits_0^l \frac{x}{\sqrt{C_f}}\frac{dC_f}{dx}\,dx\right).$$

Значение производной $\frac{dC_f}{dx}$ может быть найдено из (16). С логарифмической точностью для больших Re

$$\frac{dC_f}{dx} \simeq -\frac{2}{2{,}9x\ln^3(6{,}6xC_f)}.$$

Откуда

$$\int\limits_0^l \frac{dx}{\delta_0} \simeq \frac{U_0}{\nu\sqrt{2\varkappa}}\left(l\sqrt{C_f} + \frac{l}{1{,}7\ln^2(6{,}6lC_f)}\right) = \frac{U_0 l\sqrt{C_f}}{\nu\sqrt{2\varkappa}}\times$$
$$\times\left(1 + \frac{1}{\ln(6{,}6lC_f)}\right) = \frac{U_0 l\sqrt{C_f}}{\nu\sqrt{2\varkappa}}.$$

Поэтому

$$J = \frac{Dbl\sqrt{C_f}\,U_0 C_0}{\sqrt{2\varkappa}\left(1 + \frac{1}{3\gamma}\right)\nu\,\mathrm{Pr}^{-1/4}} = \frac{\sqrt{C_f}\,U_0 C_0 S}{0{,}6\left(1 + \frac{1}{3\gamma}\right)\mathrm{Pr}^{3/4}}. \tag{17}$$

Таким образом, полный ток на поверхность пластинки оказывается пропорциональным площади $(\mathrm{Pr})^{-3/4}$, U_0 и $\sqrt{C_f}$. Значение коэффициента сопротивления определяется из (17) и при больших значениях числа Рейнольдса приближенно выражается формулой

$$\sqrt{C_f} \simeq \frac{1}{\ln \mathrm{Re}}.$$

Таким образом, при турбулентном течении жидкости в пограничном слое диффузионный ток на пластинку зависит от скорости в степени, несколько меньшей единицы, — около 0,9. Формула (17) показывает далее, что в отличие от случая ламинарного пограничного слоя (ср. формулу (16') первого сообщения) подобие между передачей количества движения и вещества нарушается. Этому отвечает половинная степень при коэффициенте сопротивления C_f. Выражение (17) для тока качественно можно применять при турбулентном пограничном слое на теле произвольной формы.

Непосредственная количественная проверка формулы (17) для тока и применение её на практике несколько затрудняется следующим обстоятельством: турбулетный пограничный слой образуется не сразу в точке набегания потока на тело, но лишь на некотором расстоянии от нее, когда ламинарный пограничный слой, образующийся на передней части тела, успеет турбулизоваться.

Благодаря этому полный ток на пластинку будет выражаться некоторой комбинацией из тока в ламинарном слое (формула (16) предыдущего сообщения) и тока в турбулентном слое. В степенной зависимости J от скорости потока U_0 будет фигурировать степень n, средняя между 0,5 и 0,9.

По мере роста числа Рейнольдса и степени турбулентности потока, степень n будет приближаться к 0,9.

Указанная трудность совершенно идентична с известным в гидродинамике осложнением при проверке формулы (15).

В заключение мы хотели бы подчеркнуть, что количественная проверка формул, полученных в этом параграфе, представила бы существенный гидродинамический интерес. Она позволила бы установить правильность принятой нами схемы турбулентного пограничного слоя при больших числах Прандтля, а также определить численное значение постоянной γ.

Кроме того, при соответствующих условиях эксперимента можно с помощью (17) прямым путем определить длину участков пластинки, покрытых ламинарным и турбулентным пограничным слоем. Для этой цели нужно ставить опыт так, чтобы не по всей длине пластинки могла итти реакция (например, нанося катализатор, лишь начиная с некоторого места пластинки). Такие измерения представили бы тем больший интерес, что их нельзя провести чисто гидродинамическим путем.

§ 3 Реакция на поверхности тел необтекаемой формы

Общая картина обтекания жидкостью тела необтекаемой формы (шар, цилиндр) существенно отличается от течения вдоль пластинки. Соответственно этому и перенос вещества к поверхности такого тела имеет иной характер.

Обтекание тел необтекаемой формы сопровождается отрывом потока и образованием турбулентного следа в кормовой части тела.

Мы изложим вкратце теорию этого явления, отсылая за подробностями к курсам гидродинамики [2].

При течении жидкости вдоль тела необтекаемой формы давление во внешнем потоке жидкости не остается постоянным. Из уравнения Бернулли

$$\frac{p}{\rho}+\frac{U_0^2}{2}=\text{const}$$

следует, что оно велико в носовой и кормовой части тела и имеет меньшее значение в миделевой (средней) части тела. С другой стороны, из второго уравнения пограничного слоя следует, что внутри по-

граничного слоя p остается постоянным и равным давлению во внешнем потоке жидкости.

Поэтому ход изменения давления вдоль пограничного слоя такой же, как и во внешнем потоке. В кормовой части тела жидкость течет по направлению от большего к меньшему значению давления, т. е. против градиента давления. Это относится и к движению ее внутри пограничного слоя.

Однако внутри пограничного слоя жидкость заторможена трением, и скорость ее вблизи твердой стенки мала по сравнению со скоростью во внешнем потоке. Поэтому в какой-то точке на поверхности тела встречный градиент давления сможет затормозить наиболее медленные слои жидкости, прилегающие к стенке, а ниже по потоку — даже повернуть их течение вспять.

В этой точке, называемой точкой отрыва, пограничный слой уйдет от поверхности твердого тела в объем жидкости, т. е. превратится в некоторую струю, движущуюся под малым углом к внешнему потоку.

Течение такой струи оказывается неустойчивым и поэтому в точке отрыва возникает турбулентное течение, захватывающее всю кормовую область за телом (так называемый турбулентный след).

Явление отрыва проявляется в полной мере уже при числах Рейнольдса порядка нескольких десятков. Таким образом, поверхность тела необтекаемой формы омывается до точки отрыва обычным пограничным слоем (ламинарным или турбулентным при очень больших числах Рейнольдса), а после этой точки — турбулентным течением следа.

Это обстоятельство крайне усложняет расчет диффузионного тока к поверхности тела необтекаемой формы. Диффузионный ток до точки отрыва может быть без труда найден с помощью расчетов, аналогичных приведенным для пластинки.

Однако это вычисление обесценивается тем, что провести аналогичный расчет для области, лежащей ниже точки отрыва, не удается. С другой стороны, общие соображения об интенсивном размешивании в области турбулентного течения и опытные данные по угловому распределению теплоотдачи от сферы приводят к выводу, что диффузионный ток в этой области имеет тот же порядок, что и ток к передней части тела *.

Нельзя даже указать зависимость полного диффузионного тока на тело необтекаемой формы от скорости потока: на передней части плотность тока пропорциональна корню квадратному из скорости (при ламинарном пограничном слое), на кормовой части — пропорциональна более высокой степени. Экспериментальное изучение углового распределения плотности тока и величин полного тока на телах необтекаемой формы представляет большой интерес.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступило
7. I. 1947

---

* Диффузионный ток к поверхности сферы в потоке жидкости вычисляется в работе Л. С. Лейбензона «Об испарении капли в потоке», издание Академии Наук СССР, Серия геофизическая, 1940 г. стр. 285. Мы не можем, однако, согласиться с выводами этой работы. Во-первых, в ней вычисляется диффузионный ток только для передней части капли, до точки отрыва, но не интегральный диффузионный ток. Во-вторых, в уравнении конвективной диффузии систематически опускается, как малый, член $v\frac{\partial c}{\partial y}$. Как указывалось выше (см. I), он имеет тот же порядок величины, что и оставляемый член $u\frac{\partial c}{\partial x}$ (в чем можно убедиться дифференцированием формулы (20) работы Лейбензона). Поэтому полученные в работе результаты неверны даже и для передней части капли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич, Журнал физ. химии **22**, 575, 1948.
2. Ландау и Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944.

ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

III. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ — ГАЗ

В. Левич

§ 1. Общие замечания

В предыдущих частях нашей работы (I, II) [1] рассматривалась кинетика гетерогенных химических реакций, происходящих на границе раздела твердое тело — жидкость.

Представляет очевидный интерес нахождение скорости конвективной диффузии к границе раздела жидкость — жидкость и жидкость — газ. Особый интерес представляет нахождение скорости растворения газа в текущей пленке жидкости — основного процесса, происходящего в скрубберах.

В случае весьма сильно растворимых газов лимитирующим процессом является процесс подачи растворяющегося газа из толщи текущего газа к поверхности жидкости, т. е. процесс конвективной диффузии в газовой фазе.

Однако основной случай — это растворение газа, при котором лимитирующим процессом является конвективная диффузия в жидкой фазе, т. е. отвод вещества от поверхности в глубь жидкости. Граница раздела жидкость — жидкость (или газ) обладает одной важной особенностью, приводящей к существенному различию процессов конвективной диффузии у этой границы по сравнению с границей жидкость — твердое тело. Именно характер распределения скоростей течения у обеих границ различен.

На поверхности твердого тела скорость течения жидкости всегда обращается в нуль. Напротив, на границе раздела жидкость — жидкость скорость течения не только не обращается в нуль, но имеет, вообще говоря, тот же порядок величины, что и скорость течения вдали от границы раздела.

При диффузии к твердой границе диффундирующее вещество должно пройти через область подторможенного течения жидкости, в которой жидкость хотя и не покоится, как это предполагал Нернст, но движется со значительно меньшими скоростями, чем вдали от границы. В области подторможенного течения конвективный перенос вещества, очевидно, значительно меньше, чем в основной толще жидкости, что существенно снижает транспорт вещества к границе.

При диффузии к жидкой границе процесс конвективной диффузии целиком протекает в незаторможенном потоке жидкости. Вследствие этого конвективная диффузия вещества к жидкой границе раздела происходит значительно более интенсивно, чем к границе твердое тело — жидкость.

Наряду с этим различием процессы конвективной диффузии к границе твердое тело — жидкость и жидкость — жидкость имеют много сходных моментов, поскольку числа Пекле в обоих случаях практически всегда велики, и на границе раздела в обоих случаях возникает диффузионный пограничный слой.

§ 2. Диффузия к движущейся капле

Рассмотрим прежде всего процесс конвективной диффузии в капле жидкости, движущейся в другой жидкости.

Мы будем считать, что движение это происходит настолько медленно, что число Рейнольдса мало. Число Пекле, однако, будет велико, и на поверхности капли возникает диффузионный пограничный слой.

Распределение концентраций в пограничном слое описывается уравнением [1]

$$v_r \frac{\partial c}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}. \quad (1)$$

При граничных условиях:

$$c = c_0 \text{ при } r \to \infty,$$

$$c = c_1 \text{ при } r = R,$$

где R — радиус капли.

В уравнении (1) нужно брать значение скоростей при значениях r, близких к R. Поэтому можно ввести новую переменную y, определяемую соотношением

$$r = R + y,$$

и написать для компонент скорости

$$v_\theta = U \sin\theta + \cdots$$

$$v_r = -\frac{Uy\cos\theta}{R} + \cdots$$

где U — скорость движения жидкости на поверхности раздела.

Величина U выражается через скорость движения капли U_0 следующим образом: $U = \frac{\mu}{2} \frac{U_0}{\mu + \eta}$, где μ — вязкость внешней и η — внутренней жидкости.

Для интегрирования уравнения (1) введем функцию тока ψ, связанную с v_r и v_θ соотношениями

$$v_\theta = -\frac{1}{r\sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad v_r = \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta}.$$

При малых значениях y функция тока имеет вид:

$$\psi = -URy\sin\theta.$$

Перейдем к новым переменным, выбрав в качестве таковых полярный угол θ и функцию тока ψ.

Преобразовывая производные к новым переменным,

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_\theta = \frac{\partial c}{\partial \psi} \frac{\partial \psi}{\partial r} = -r\sin\theta\, v_\theta \left(\frac{\partial c}{\partial \psi}\right)_\theta,$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_r = \left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_\psi + \left(\frac{\partial c}{\partial \psi}\right) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} = \left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_\psi + r^2 \sin\theta\, v_r \left(\frac{\partial c}{\partial \psi}\right)_\theta,$$

находим:

$$\frac{v_\theta}{R} \left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_\psi = DR\sin\theta\, v_0 \frac{\partial}{\partial \psi} \left(r\sin\theta\, v_0 \frac{\partial c}{\partial \psi}\right). \quad (2)$$

В первой части уравнения (2) нужно брать в v_0 лишь члены первого порядка малости. С помощью разложений для v_r и v_0 имеем:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \theta}\right)_{\psi} = DR^3 U \sin^3 \theta \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2}. \tag{2'}$$

Вводя новую переменную

$$t = DR^3 U \int \sin^3 \theta = DR^3 U \left(\frac{\cos^3 \theta}{3} - \cos \theta\right) + a_1,$$

где a_1 — неизвестная пока постоянная, находим

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{\psi} = \frac{\partial^2 c}{\partial \psi^2}. \tag{2''}$$

В выбранных нами переменных мы приходим, таким образом, к классическому уравнению теплопроводности, общее решение которого может быть без труда написано в виде:

$$c = a_2 \int_0^{\frac{\psi}{\sqrt{2t}}} e^{-z^2} dz + a_3. \tag{3}$$

Граничными условиями служат

$$c = c_0 \text{ при } \psi \to \infty,$$

$$c = c_1 \text{ при } \psi \to 0.$$

Этих условий, однако, недостаточно для определения трех произвольных постоянных a_1, a_2 и a_3.

Поэтому в качестве третьего граничного условия мы можем использовать условие, гласящее, что c не должно иметь никаких особенностей в точке $\theta = 0$ (точке набегания потока).

Подставляя в выражение (3) значение t и ψ и используя граничные условия, находим следующее выражение для концентрации c:

$$c = \frac{2(c_1 - c_0)}{\sqrt{\pi}} \int_0^N e^{-z^2} dz + c_0,$$

где

$$N = \frac{RU \sin^2 \theta\, y}{2\sqrt{DUR^3\left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{\cos^3\theta}{3}\right)}}.$$

Для плотности диффузионного тока на поверхности капли находим:

$$j_{\text{дифф.}} = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{DUR \sin^2 \theta (c_1 - c_0)}{\sqrt{\pi}\sqrt{DUR^3\left(\frac{2}{3} - \cos\theta + \frac{\cos^3\theta}{3}\right)}} =$$

$$= \left(\frac{DU}{R}\right)^{1/2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sqrt{\frac{(1+\cos\theta)^2}{2+\cos\theta}} \cdot (c_1 - c_0) = \frac{D(c_1 - c_0)}{\delta}, \tag{4}$$

где δ — толщина диффузионного слоя, равная

$$\delta = \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{UR}{\nu}\right)^{-1/2} \left(\frac{\nu}{D}\right)^{-1/2} R \frac{\sqrt{2+\cos\theta}}{1+\cos\theta}. \tag{5}$$

Последняя формула показывает, что толщина диффузионного слоя оказывается обратно пропорциональной числу Рейнольдса и числу Прандтля Pr в степени половина и возрастает с углом θ, измеренным от точки набегания. При $\theta = \pi$ толщина диффузионного слоя обращается в бесконечность.

Полный ток на каплю равен

$$J = \int j_{\text{дифф.}} dS \cong 8\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,(c_1 - c_0)\left(\frac{DU}{R}\right)^{1/2}. \tag{6}$$

§ 3. Растворение газа в текущей пленке жидкости

Рассмотрим теперь процесс конвективной диффузии вещества в движущейся пленке жидкости от ее свободной поверхности в объем.

Как мы уже указывали ранее, этот процесс является элементарным актом скрубберного процесса (для случая трудно растворимых газов). Мы будем считать, что концентрация диффундирующего вещества на свободной поверхности создана и определяется равновесием с газовой фазой.

Концентрация вещества в объеме жидкости предполагается равной нулю.

Мы будем, далее, считать, что движение жидкости представляет стекание под действием поля тяжести, и слой жидкости можно считать сплошным (при очень больших скоростях и значительной толщине пленки наблюдается разбиение ее на отдельные струйки). Течение в пленке может быть как ламинарным, так и турбулентным. Переход к турбулентному движению наступает при критическом значении числа Рейнольдса Re порядка 1400.

Движение газа над жидкой пленкой мы рассматривать не будем. В реальных условиях продувание газа может заметно изменять скорость течения жидкости. Однако характер процесса конвективной диффузии при данной скорости будет оставаться тем же самым.

Рассмотрим прежде всего случай ламинарного течения вдоль бесконечной гладкой пластинки, наклоненной под углом θ к вертикали. В этом случае скорость течения, параллельная твердой стенке жидкости, имеет вид:

$$U = \frac{g \cdot \sin\theta}{\nu}(h^2 - y^2) \rightarrow (h^2 - y^2),$$

где h — толщина слоя жидкости и y — расстояние до стенки.

При $y \sim 0$ уравнение конвективной диффузии приобретает вид:

$$\frac{gh^2 \sin\theta}{\nu}\frac{\partial c}{\partial x} = D\frac{\partial^2 c^2}{\partial y}, \tag{7}$$

где x — координата вдоль потока, отсчитываемая от точки набегания газа на пленку. Разумеется, значение x считается достаточно большим, чтобы течение в пленке можно было считать установившимся и пренебречь влиянием края пластинки.

Поскольку мы считаем процесс растворения быстрым, граничные условия гласят: $c = c_0$ при $y = h$ (на поверхности жидкости) и $c \rightarrow 0$ при $y \rightarrow 0$ (отсутствие растворенного газа в толще пленки).

Из (7) без труда находим распределение концентрации

$$c = c_0\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{y/2\sqrt{\frac{\nu x}{gh^2 \sin\theta}}} e^{-z^2}\,dz\right),$$

удовлетворяющее граничным условиям при $y = 0$ и $y \rightarrow \infty$.

Для плотности диффузионного тока получаем:

$$j = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = c_0\sqrt{\frac{DU}{\pi x}}.$$

Поэтому, толщина пограничного диффузионного слоя

$$\delta \sim \sqrt{\frac{\pi D x}{U}}.$$

Полный ток на плоскость шириной b и длиной l равен

$$J = 2c_0 b\sqrt{\frac{UDx}{\pi}} = \frac{2}{\pi}\, c_0 b\, \mathrm{Re}^{1/2}\, \mathrm{Pr}^{-1/2}, \tag{8}$$

т. е. пропорционален числу Рейнольдса в степени половина к числу Прандтля в степени минус половина.

Недостатком приведенного расчета является некоторая неопределенность в положении точки набегания газового потока на жидкую пленку.

§ 4. Случай турбулентного движения в пленке

При достаточно большой толщине жидкой пленки число Рейнольдса достигает критического значения $\mathrm{Re}_{крит.}$. Для $\mathrm{Re}_{крит.}$ и критической толщины пленки имеем:

$$\frac{g h_{крит.}^2 \sin\theta h_{крит.}}{\nu} = 1400.$$

Откуда $h_{крит.} \sim 5\cdot 10^{-2}$ для воды при $\sin\theta \sim 1$, что находится в согласии с экспериментом.

Когда толщина пленки достигает критической, в ней у входного края пластинки на некоторой входной длине будет происходить установление турбулентного режима течения по всему сечению пленки. Турбулентное движение проникает от твердой стенки в глубь жидкости, пока не захватит всю ее толщу, достигнув свободной поверхности. Это установление происходит, если перенести данные, полученные для течения по трубам, на длине, равной нескольким десяткам толщин пленки.

Мы будем рассматривать достаточно длинную пленку жидкости так, чтобы количеством газа, растворяющегося на протяжении входного участка, можно было пренебречь.

За пределами входного участка растворяющийся газ попадает в турбулентный поток жидкости.

Турбулентное течение жидкости со свободной поверхностью не было изучено ни экспериментально, ни теоретически. Поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению процессов конвективной диффузии, мы попытаемся развить здесь теорию турбулентного движения жидкости со свободной поверхностью.

Хаотическое турбулентное движение может приводить к разрыву пленки, если только силы, связанные с поверхностным натяжением, не в состоянии противостоять этой тенденции.

Из величин, характеризующих турбулентное движение — плотности жидкости ρ, характерной скорости v_0 и масштаба движения l, можно составить только одну величину размерности поверхностного натяжения — $\rho v_0^2 l$.

При этом возможны два случая: случай, когда $\sigma \ll \rho V_0^2 l$, и случай, когда $\sigma \gg v_0^2 l$, где σ — поверхностное натяжение жидкости.

В первом случае свободная поверхность является абсолютно неустойчивой. Турбулентные пульсации будут приводить к выбору жидкости с поверхности, так как препятствующее этому выбросу капиллярное давление $\frac{\sigma}{l}$ мало по сравнению с динамическим напором турбулентных пульсаций ρv_0^2.

Во втором предельном случае поверхность жидкости абсолютно устойчива. Мы в дальнейшем будем рассматривать только этот последний случай. Если, в частности, $\sigma \gg \rho v_0^2 h$, где h — толщина пленки, можно считать, что на поверхности жидкости не образуется волн с большой амплитудой (порядка h) и в первом приближении ее можно считать зеркально-гладкой.

Величину пульсационной скорости v_0 можно связать с напряжением трения на твердой стенке τ обычным соотношением [2] $\tau = \alpha\rho V_0^2$, где α — некоторая постоянная.

При стационарном течении τ равно силе, действующей на жидкость (отнесенной на 1 см² поверхности), $\rho g h \sin\theta$, где g — ускорение силы тяжести, так что $V_0 = \sqrt{\frac{gh}{a}\sin\theta}$.

Условие стабильности можно записать при этом в виде

$$\sigma \gg \frac{\rho g h^3}{\alpha}.$$

Предполагая условие стабильности выполненным, мы можем перейти к рассмотрению движения жидкости в пленке. Вблизи твердой поверхности имеет место обычный логарифмический закон распределения скоростей (см. [5], ч. II).

Поскольку функция $\ln y$ изменяется весьма медленно с логарифмической точностью, можно применить формулу (5), ч. II, [1], и к средней скорости течения пленки*

$$U = \frac{Q}{hd} = V_0 \ln \frac{hV_0}{\nu},$$

где d — ширина пленки.

Среднюю скорость U можно связать с движущей силой $\rho g h \sin\alpha$ (на единицу площади пленки) следующим образом: напряжение трения о твердую поверхность τ, при стационарном течении должно уравновешивать силу, действующую на единицу площади пленки, откуда

$$v_0 = \sqrt{\frac{gh\sin\theta}{\alpha}}$$

и

$$U = \sqrt{\frac{gh\sin\theta}{\alpha}} \ln \frac{h}{\nu} \sqrt{\frac{gh\sin\theta}{\alpha}}.$$

Наряду со средним движением вдоль поверхности твердого тела в турбулентно текущей пленке имеются и турбулентные пульсации, переносящие, в основном, растворяющееся вещество в пленке. Для нахождения скорости диффузии вещества от поверхности в глубь жидкости

* При этом мы, конечно, предполагаем, что турбулентный пограничный слой пророс до самой поверхности пленки.

необходимо рассмотреть турбулентное движение и конвективную диффузию вблизи свободной поверхности.

Если поверхностное натяжение достаточно велико, так что поверхность жидкости является стабильной, турбулентные пульсации должны затухать по мере приближения к поверхности. Таким образом, вблизи свободной поверхности масштаб и скорость турбулентного движения должны зависеть от расстояния до нее. Из соображений размерности вытекает, что масштаб турбулентного движения l должен быть пропорционален расстоянию до свободной поверхности y, так как никакие другие величины размерности длины не могут фигурировать в рассматриваемой задаче

$$l \sim y.$$

Касательная к свободной поверхности, слагающая скорости не может зависеть от глубины y, так как на свободной поверхности должны отсутствовать касательные напряжения, пропорциональные $\frac{\partial u}{\partial y}$.

Нормальная слагающая скорости v должна удовлетворять уравнению непрерывности

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0,$$

и, следовательно, зависит от расстояния до поверхности по закону

$$v \sim y.$$

Таким образом, в отличие от твердой стенки, где нормальная слагающая уменьшается с квадратом расстояния, у свободной поверхности падение v происходит лишь пропорционально расстоянию.

Уменьшение масштаба турбулентного движения и пульсационных скоростей приведут к тому, что на некотором расстоянии λ_0 от поверхности число Рейнольдса, составленное из λ и скорости $v_{\lambda 0}$, отвечающей этому масштабу, $\mathrm{Re} = \frac{\lambda_0 v}{\nu}$ окажется порядка единицы. При $y < \lambda_0$ движение приобретает регулярный характер.

Таким образом, вблизи свободной поверхности жидкости существует вязкий подслой, сходный с обычным вязким подслоем вблизи твердой стенки. Толщина его того же порядка, что и величина наименьшего масштаба турбулентности λ_0, фигурировавшей в начале § 4.

Из выражения (1) ч. II для скорости турбулентных пульсаций масштаба λ имеем:

$$v_{\lambda 0} = U \left(\frac{\lambda_0}{h}\right)^{1/3}.$$

Отсюда

$$\lambda_0 = \frac{h}{\left(\frac{Uh}{\nu}\right)^{3/4}} = \frac{h}{\mathrm{Re}^{3/4}}. \tag{9}$$

Внутри вязкого подслоя пульсационная скорость попрежнему уменьшается с y по закону

$$v = \mathrm{const} \cdot y.$$

Значение константы может быть найдено из условия, чтобы при $y = \lambda_0$ v было порядка $v_{\lambda 0}$. Поэтому

$$v = v_{\lambda_0} \cdot \frac{y}{\lambda_0}.$$

Что касается периодов турбулентных пульсаций, то, поскольку здесь нелинейные члены в уравнениях Рейнольдса, описывающих турбулентное движение, малы по сравнению с линейными, они одинаковы по всей толщине подслоя

$$\tau = \frac{\lambda_0}{v_{\lambda_0}}.$$

Поэтому турбулентный коэффициент диффузии

$$D_{\text{турб.}} = v^2 \tau \sim \frac{v_\lambda}{\lambda} y^2 \frac{\lambda_0}{v_0} = \frac{y^2 \nu \mathrm{Re}^{3/2}}{h^2}. \tag{10}$$

Из (10) мы видим, что конвективный поток вещества

$$j = D_{\text{турб.}} \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{y^2}{h^2} \nu \,\mathrm{Re}^{3/2} \frac{\partial c}{\partial y} \tag{11}$$

уменьшается по мере приближения к поверхности и на некотором расстоянии δ' от нее делается равным потоку вещества, переносимому молекулярной диффузией

$$j = D \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{c_0}{\delta'}. \tag{12}$$

Сравнивая (11) и (12), находим следующее выражение для толщины δ', представляющей, очевидно, толщину диффузионного подслоя

$$\delta' = \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/2} \frac{h}{\mathrm{Re}^{3/4}} = \frac{h}{\mathrm{Re}^{3/4}\,\mathrm{Pr}^{1/2}}.$$

Поэтому поток вещества через 1 см^2 свободной поверхности

$$j = \frac{Dc_0}{\delta'} = \frac{Dc_0}{h} \mathrm{Pr}^{1/2} \mathrm{Re}^{3/4} = \frac{c_0 \sqrt{D}}{h^{1/4} \nu^{1/4}} U^{3/4}. \tag{13}$$

Здесь c_0 — концентрация раствора, равновесного с газовой фазой.

Коэффициент пропорциональности порядка единицы в (13) не может быть определен точнее. В нашей теории мы считали, что турбулентное движение установилось и захватило всю толщину пленки. Поэтому плотность потока вещества оказывается не зависящей от координаты вдоль течения жидкости.

Диффузионный ток на единицу поверхности оказывается пропорциональным $U^{3/4}$, $h^{-1/4}$, $D^{1/2}$ и $\nu^{-1/4}$.

Переход от плотности диффузионного тока к полному току растворяющегося вещества в жидкость совершается путем умножения (13) на истинную поверхность жидкости. Поскольку поверхность жидкости покрыта капиллярными волнами, истинная поверхность жидкости отличается, вообще говоря, от геометрической плоскости. Легко видеть, однако, что если выполнено условие стабильности поверхности, т. е. неравенство $\rho v^2 \ll \frac{\sigma}{h}$, эффект увеличения поверхности жидкости капиллярными волнами будет мал.

Действительно, из теории капиллярных волн следует, что увеличение поверхности жидкости, на которой возбуждена волна, длиной λ и амплитудой a равно:

$$\Delta S = \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 S,$$

где S — площадь плоской поверхности. Величина ΔS будет, очевидно, мала, если только амплитуда волн $a \ll \lambda$. Это неравенство всегда выполнено, если только капиллярные волны будут генерироваться из-за относительного движения жидкости и газа над ней, так что амплитуда станет немалой.

Можно показать, что возрастание амплитуды происходит прежде всего у самых длинных волн $\lambda \sim h$ и что это возрастание происходит при выполнении равенства $\lambda \sim \frac{\sigma}{\rho v^2}$, где V — скорость относительного движения жидкости и газа. Поскольку, однако, это равенство противоречит условию устойчивости, можно считать, что амплитуда волн на устойчивой поверхности всегда мала по сравнению с соответствующей длиной волны.

Поэтому полный диффузионный ток на всю поверхность жидкости можно считать равным:

$$J = jS = \frac{DC_0}{h} \, \mathrm{Pr}^{1/4} \, \mathrm{Re}^{3/4} \, S. \qquad (14)$$

Сравнение этой формулы с экспериментом затруднительно из-за отсутствия исследований, поставленных в определенных условиях (например, при определенной величине площади соприкосновения жидкости и газа).

Постановка таких экспериментов была бы весьма желательна.

Следует, однако, отметить, что данные измерений по скоростям растворения газов в скрубберах и ректификационных аппаратов во всяком случае не противоречат теории. Например, различные авторы приводят для зависимости j от скорости жидкости степень 0,8, что согласуется с нашей величиной $^3/_4$ (формула (14) в условиях скрубберов течение жидкой пленки всегда турбулентно). Представляет также большой интерес измерения диффузионных токов в области турбулентного обтекания и для тел необтекаемой формы.

Некоторые измерения в этой области ведутся в нашей лаборатории.

В результате таких измерений и при наличии совпадения теории с опытными данными мы могли бы вычислять с помощью предлагаемой теории скорости гетерогенных процессов на твердой и жидкой границе в большинстве практически важных случаев.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. Л. Ландау и акад. А. Фрумкину за ценные дискуссии.

АН СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
7. I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Левич. I. Журн. физ. химии, 22, 575, 1948; II. Журн. физ. химии. 22, 711, 1948.
2. Ландау и Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА И КАДМИЯ

А. Д. Погорелый

ВВЕДЕНИЕ

Классический метод определения константы диссоциации прочных окислов и сульфидов основан на исследовании равновесий

$$MeO + H_2 = Me + H_2O \text{ или } MeS + H_2 = Me + H_2S.$$

Опытным путем определяется состав равновесной газовой фазы и по константе реакции восстановления и соответствующим известным константам диссоциации воды или сероводорода вычисляются константы диссоциации окисла или сульфида.

При исследовании равновесий водорода с окислами или сульфидами нелетучих металлов равновесная газовая фаза по выходе из зоны реакции не меняется и ее состав может быть по охлаждении определен обычными газоаналитическими методами.

При работе с соединениями цинка и кадмия восстановленный металл нацело испаряется, что делает невозможным охлаждение полученной равновесной газовой смеси без изменения состава. При охлаждении такой газовой смеси из нее будет конденсироваться улетучившийся металл отчасти в виде свободного металла, отчасти же в виде окисла или сульфида вследствие реакций с парами воды или сероводородом.

Ральстон и Майер [1] при исследовании реакции восстановления окиси цинка поглощали пары цинка из газовой фазы расплавленным оловом при температуре реакции и, таким образом, фиксировали состав газовой фазы. Освобожденную от паров цинка смесь газов исследователи охлаждали без опасности изменения состава и анализировали. Прием Ральстона и Майера требует очень сложной аппаратуры и не может считаться универсальным.

Еллинек и другие [2] для определения константы восстановления применяли способ струи с закалкой газовой смеси, вытекающей из реакционного пространства. При быстром охлаждении равновесной смеси газов считалось возможным достигнуть конденсации паров металла без нарушения соотношения между парциальным давлением водорода и сероводорода. Закалка вследствие трудности ее осуществления и невозможности контроля ее действия является слабым местом метода, поэтому сами экспериментаторы считают концентрации сероводорода, полученные по этому методу, ниже истинных.

Таким образом, классический метод определения констант диссоциации прочных окислов и сульфидов через константу реакции восстановления для класса соединений летучих металлов осложняется в экспериментальной части необходимостью прибегать к специальным приемам для фиксирования состава равновесной газовой фазы. При решении основного вопроса — определении состава равновесной газовой фазы — у исследователя нет надежного экспериментального метода и это обстоятельство ставит под вопрос целесообразность использования классического метода для определения констант диссоциации соединений летучих металлов.

Высказанные выше соображения диктуют необходимость использования при решении поставленной задачи другого пути, при котором найденные экспериментом основные величины были бы свободны от систематических ошибок.

В этой работе для определения константы диссоциации сульфидов цинка и кадмия предложен новый путь, в корне отличный от классического, при котором основные величины, необходимые для вычисления константы диссоциации, находят методом определения упругости насыщенного пара.

Предлагаемый способ был намечен на основании результатов исследования автором процесса возгонки сульфида цинка.

Исследование показало, что скорость улетучивания сернистого цинка в токе водорода во много раз превышает таковую в токе азота. При этом во всех случаях из газовой фазы конденсировался неизменный сернистый цинк.

Увеличение «летучести» сульфида цинка в атмосфере водорода объясняется действием водорода на один из продуктов диссоциации ZnS — элементарную серу, которая переходит в сернистый водород.

Так как в присутствии твердого ZnS парциальные давления продуктов диссоциации связаны между собой соотношением $p_{Zn}^2 p_{S_2} = K_{ZnS}$, то понижение давления элементарной серы, переходящей в сероводород, должно сопровождаться увеличением давления свободного цинка за счет испарения и диссоциации твердого сульфида. Повышение «летучести» ZnS в атмосфере водорода определяется величиной константы диссоциации K_{ZnS}; эта зависимость положена в основу предлагаемого метода определения констант диссоциации соединений летучих металлов.

Неизменяемость сульфида цинка при перегонке его в токе водорода позволяет говорить об увеличении «летучести» сульфида в токе водорода и ввести величину «упругость пара ZnS в водороде», под которой подразумевается сумма парциальных давлений всех цинксодержащих газообразных веществ, находящихся в равновесии с твердым сульфидом в атмосфере водорода. Эта величина — «упругость насыщенного пара ZnS в водороде» — может быть найдена методом определения упругости пара и будет в дальнейшем обозначаться p''. Аналогичная величина — упругость насыщенного пара в пустоте или нейтральной атмосфере — будет обозначаться p'.

Покажем, как по величинам p', p'' и известной константе диссоциации сероводорода K_{H_2S} можно вычислить константу диссоциации сульфида цинка, для чего рассмотрим равновесия при процессах испарения сульфида цинка в азоте и в водороде.

В атмосфере нейтрального газа (азота) пары ZnS будут вести себя так же, как и в пустоте, т. е. в нейтральной атмосфере, равновесной с твердым ZnS, парциальное давление сульфида цинка будет равно упругости насыщенного пара ZnS при соответственной температуре. Испарившийся ZnS будет отчасти диссоциирован на элементарный цинк и двухатомную серу, так что в равновесной газовой фазе, кроме молекул ZnS, будут присутствовать атомы цинка и молекулы серы S_2.

Парциальное давление этих веществ обозначим: p'_{Zn}, p'_{S_2}, p'_{ZnS}.

При данной температуре и наличии конденсированной фазы ZnS произведение $(p'_{Zn})^2 (p'_{S_2})$ должно быть постоянной величиной — константой диссоциации сульфида цинка K_{ZnS}.

Так как элементарные цинк и сера образуются по схеме $2ZnS = 2Zn + S_2$, то справедливы следующие соотношения: $p'_{Zn} = 2p'_{S_2}$ и

$$(p'_{Zn})^2 (p'_{S_2}) = K_{ZnS} = \frac{1}{2} (p'_{Zn})^3. \quad (1)$$

Определенная опытным путем по методу струи, величина упругости насыщенного пара ZnS p' является суммой парциальных давлений недиссоциированного сульфида и элементарного цинка

$$p' = p'_{Zn} + p'_{ZnS}. \tag{2}$$

При испарении ZnS в водороде равновесная газовая фаза составлена пятью видами молекул: H_2, H_2S, Zn и S_2, ZnS с парциальными давлениями p''_{H_2}, p''_{H_2S}, p''_{Zn}, p''_{S_2} и p''_{ZnS}.

Определенная опытным путем величина — «упругость насыщенного пара ZnS в водороде» — p'', так же как для случая нейтрального газа, будет равна сумме p''_{Zn} и p''_{ZnS}:

$$p'' = p_{Zn} + p''_{ZnS}. \tag{3}$$

При данной температуре в присутствии конденсированной фазы ZnS равновесное парциальное давление недиссоциированных молекул ZnS — p_{ZnS} не зависит от состава газовой фазы, т. е. $p'_{ZnS} = p''_{ZnS}$. Тогда из (2) и (3) имеем:

$$p''_{Zn} = p'' - p' + p'_{Zn}. \tag{4}$$

Величины, определяющие состав газовой фазы, находящейся в равновесии с твердым сульфидом, связаны между собой условиями равновесия реакций диссоциации сероводорода и диссоциации сульфида цинка:

$$(p''_{Zn})^2 (p''_{S_2}) = K_{ZnS}, \tag{5}$$

$$\frac{(p''_{H_2})^2 (p''_{S_2})}{(p''_{H_2S})^2} = K_{H_2S}. \tag{6}$$

Сероводород и сера получаются за счет сульфида цинка по реакциям: $ZnS + H_2 = Zn + H_2S$ и $2ZnS = 2Zn + S_2$.

Отсюда вытекает

$$p''_{H_2S} = p''_{Zn} - 2p''_{S_2}. \tag{7}$$

Комбинируя уравнения (1) и (5), получим:

$$p''_{S_2} = \frac{1}{2} \frac{(p'_{Zn})^3}{(p''_{Zn})^2}. \tag{8}$$

Вводя в выражение константы K_{H_2S} (6) значения p''_{H_2S} и p''_{S_2} из (7) и (8), по исключении p''_{Zn} с помощью (4) получим выражение

$$\frac{\dfrac{(p'_{Zn})^3}{(p'' - p' + p'_{Zn})^2}}{\left[(p'' - p' + p'_{Zn}) - \dfrac{(p'_{Zn})}{(p'' - p' + p'_{Zn})^2}\right]^2} = \frac{2K_{H_2S}}{(p''_{2})^2}, \tag{9}$$

где в левой части имеется единственная неизвестная величина p'_{Zn}.

Парциальное давление водорода определится из условия, что сумма парциальных давлений всех составных частей равновесной газовой фазы должна быть равна известному общему давлению в системе — P_0

$$p''_{H_2} = P_0 - p''_{Zn} - p''_{ZnS} - p''_{H_2S} - p''_{S_2}. \tag{10}$$

Заменяя величины, входящие в правую часть последнего равенства, через p', p'' и p'_{ZS}, с помощью выражений (4), (7) и (8) получим из (9) и (10) окончательную формулу:

$$\frac{\dfrac{(p'_{Zn})^3}{(p''-p'+p'_{Zn})^2}}{\left[(p''-p'+p'_{Zn})-\dfrac{(p'_{Zn})^3}{(p''-p'+p'_{Zn})^2}\right]^2}=\frac{2K_{H_2S}}{\left[P_0-2p''+p'-p'_{Zn}+\dfrac{(p'_{Zn})^3}{2(p''-p'+p'_{Zn})^2}\right]}. \quad (11)$$

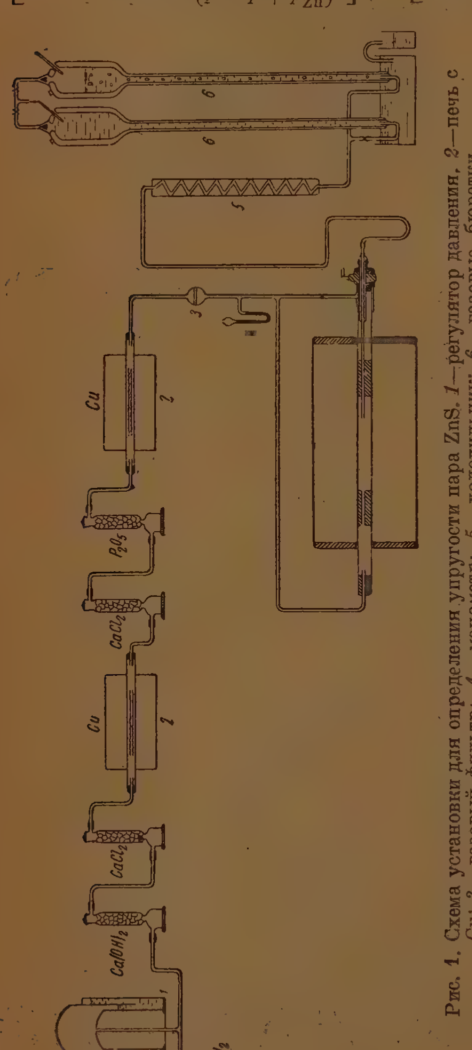


Рис. 1. Схема установки для определения упругости пара ZnS. 1—регулятор давления, 2—печь с Cu; 3—газовый фильтр; 4—манометр; 5—холодильник; 6—газовые бюретки

Уравнение связывает p'_{Zn} с опытными данными p', p'' и известной константой диссоциации сероводорода K_{H_2S}. Найдя численное значение p'_{Zn}, легко вычислить константу диссоциации сульфида цинка, так как согласно (1)

$$K_{ZnS}=\frac{1}{2}(p'_{Zn})^3.$$

Полученное уравнение дает возможность вычислить константу диссоциации ZnS по величине p' — упругости насыщенного пара ZnS и p'' — «упругости насыщенного пара ZnS в водороде» величинам, определяемым методами, не требующими закалки газовой фазы.

ОПЫТНАЯ ЧАСТЬ

I. Сернистый цинк

Определение упругости насыщенного пара

Определение величины p' — упругости насыщенного пара — производилось по варианту метода струи, описанному Еллинеком и Рознером. Эксперимент состоит в определении состава газовой фазы — инертного газа, насыщенного парами исследуемого вещества, — путем просасывания газа через конденсационную трубку с последующим определением количества конденсата и объема протекшего газа.

Схема установки дана на рис. 1. Азот, применяемый для опытов, пропускается через поглотительные склянки с натронной известью и осушающими веществами и через печи с раскаленной медью. Ско-

рость струи азота регулируется нагрузкой колокола газгольдера. Насыщение азота парами ZnS происходит в реакционном пространстве, образуемом средней частью фарфоровой трубки, помещенной в трубчатую печь с платиновой обмоткой. Реакционное пространство заполнено фарфоровыми лодочками с ZnS; справа в него входит конденсационная трубка, слева — защитная трубка термопары. Температура измеряется термопарой *ТБ*, управляющей контактным гальванометром, который, воздействуя на обогрев печи, поддерживает необходимую температуру реакционного пространства с точностью ±2° С.

Азот, насыщенный парами ZnS, вытекает из реакционного пространства через конденсационную трубку прозрачного кварца. Пары ZnS, увлеченные азотом, конденсируются в кварцевой трубке, а освобожденный от ZnS азот поступает в волюмометр. После пропускания необходимого количества газа конденсационная трубка извлекается из печи, сконденсировавшийся сульфид растворяется в царской водке и определяется в виде сульфата весовым методом.

Описанная установка отличается от предложенной Еллинеком и Рознером наличием кранового затвора (рис. 1) для изоляции реакционного пространства от атмосферы при смене конденсационных трубок.

Препарат сернистого цинка для определения упругости пара изготовлялся из чистого сероводорода и металлического цинка путем взаимодействия их при 1000° С. Таким образом было получено около 15 г кристаллического гексагонального сульфида состава Zn — 67,02% и S — 32,92%. Четыре лодочки, находящиеся в реакционном пространстве, вмещали около 6 г препарата ZnS; этого количества было достаточно для проведения очень большого количества опытов, так как при одном опыте улетучивалось только несколько миллиграмм, в крайнем случае, при самых высоких температурах, несколько десятков миллиграмм сернистого цинка.

Предварительные опыты в интервале температур 900—1200° С показали, что для насыщения азота парами ZnS необходимо иметь расход азота, не превышающий 14 мл в минуту. При скоростях тока азота, меньших указанной, содержание ZnS делается независимым от скорости газа.

Материал для расчета упругости насыщенного пара ZnS дала серия из 32 опытов, охватывающая область температур 900—1250° С через интервалы 50° С. В табл. 1 приведены детально результаты опытов для температуры 1200° С.

Таблица

Результаты определения упругости насыщенного пара ZnS для температуры 1200° С

№ опытов	Продолжительность опыта в мин.	Объем азота при измерении мл	Температура азота в газовой бюретке °С	Давление атмосферы в мм Hg	Вес $ZnSO_4$ по анализу конденсата мг	Число молей		Упругость пара ZnS в мм Hg	
						ZnS	N_2		
16	27,5	257	26,5	710	15,0	0,0929	9,36	6,99	
17	33,8	257	26,5	710	14,8	0,0917	9,36	6,91	Среднее 6,723
51	23,1	257	29,5	708	14,0	0,0867	9,15	6,67	
52	47,9	506	29,5	708	26,0	0,1620	18,0	6,32	$\lg p$ мм = 0,828

Упругость насыщенного пара ZnS рассчитывалась по формуле

$$p' = P_0 \frac{m}{m + N},$$

где P_0 — давление в реакционном пространстве, а m и N — числа молей сульфида и азота. При расчете числа молей по опытному объему азота вводились поправки на давление, температуру и упругость паров в волюмометре. Молекулярный вес паров ZnS принят соответствующим простейшей формуле, т. е. 97,44.

Значение упругости насыщенного пара ZnS для данной температуры выводилось как арифметическое среднее найденных опытом значений упругости пара. Эти величины собраны в табл. 2.

Таблица 2

Средние опытные значения упругости насыщенного пара ZnS

Температура °C	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
Число опытов	2	1	6	3	7	6	4	3
Упругость насыщенного пара в мм Hg	0,081	0,149	0,328	0,663	1,513	3,325	6,723	13,02

При подборе аналитического выражения, охватывающего средние опытные данные, оказалось, что простейшая формула типа $\lg p = -\frac{A}{T} + B$ непригодна. Отсюда следует, что скрытая теплота испарения не может считаться постоянной величиной. (В дальнейшем будет показано, что это имеет своим основанием значительную диссоциацию паров ZnS.) Поэтому была принята трехчленная формула. Вычисление коэффициентов было осуществлено по способу наименьших квадратов, причем средним опытным значением логарифма упругости пара был придан „вес", численно равный количеству опытов, результаты которых использовались при расчете данной средней.

Подстановка вычисленных коэффициентов дает следующее выражение, удовлетворительно охватывающее опытные данные для давления ZnS, выраженного в мм Hg:

$$\lg p = \frac{148,63}{T} + 20,37 \lg T - 63,84.$$

Определение «упругости насыщенного пара ZnS в водороде» и расчет константы диссоциации ZnS

Установка для определения „упругости насыщенного пара ZnS в водороде" отличалась от установки для работы в токе азота только в части аппаратуры для очистки газа. Водород получался действием соляной кислоты на цинк и очищался пропусканием через промывалки с щелочным раствором перманганата. Из регулятора давления водород пропускался в печи с платинированным асбестом для освобождения от кислорода. После контактирования водород подсушивался в колонках с хлористым кальцием и фосфорным ангидридом и поступал в печь для определения упругости пара. Методика определений „упругости пара ZnS в водороде" была во всех деталях тождественна с описанной выше.

При опытах выяснилось, что вследствие большой летучести в водороде можно с достаточной точностью определить „упругость насыщенного пара ZnS в водороде" от температуры 800° C. Эта же повышенная летучесть не позволяла работать при температурах выше 1100° C, так

как быстро терялся весь запас сульфида в реакционной зоне. По этим соображениям серией из 22 опытов в водороде был охвачен интервал температур от 800 до 1100° С. Для более высоких температур была применена газовая фаза с пониженным парциальным давлением водорода, а именно, смесь из 20% водорода и 80% азота, которая приготовлялась смешением соответствующих компонентов и очищалась так же, как чистый водород.

Серия из 10 опытов для определения „упругости насыщенного пара ZnS в смеси 20% водорода и 80% азота" охватила интервал температур от 1050 до 1200° С.

При всех опытах в атмосфере, содержащей водород, внутри конденсационной трубки осаждался белый кристаллический сульфид цинка, и только при самых низких температурах наблюдалось едва заметное потемнение конденсата вследствие наличия восстановленного металла. В некоторых случаях проводился анализ газа, выходившего из конденсационной трубки. Анализ состоял в поглощении сероводорода раствором уксуснокислого кадмия, иодометрическом определении выделившегося сульфида и измерении объема остатка газа. Анализы показали ничтожное содержание сероводорода, не превышавшее 0,03%, которое не могло влиять на точность измерения объема газа в волюмометре, наполненном водой. Данные о составе газа будут приведены ниже при обсуждении результатов.

Значения величин „упругость насыщенного пара ZnS в водороде" и „упругость насыщенного пара nS в смеси водорода и азота" вычислены как среднеарифметическое из опытных данных для соответствующей температуры. Эти значения собраны в столбце 5 табл. 3.

Константы диссоциации сульфида цинка вычислены по формуле 11.

Значения величин, входящих в эту формулу: p' — упругость насыщенного пара ZnS в азоте, p'' — „упругость насыщенного пара ZnS в водороде" и P_0 — общее давление в системе при определении величины p'', определенные опытным путем, собраны в табл. 3.

Расчет констант диссоциации по „упругости насыщенного пара ZnS в смеси азота и водорода" проводился по формуле (9) с подстановкой значения p''_{H_2} соответствующего равновесному давлению водорода для смеси N_2 — 80% и H_2 — 20%, а именно:

$$p''_{H_2} = \frac{p_0 - 6p'' + 5p'}{5} - p'_{Zn} + \frac{9(p'_{Zn})^3}{5(p'' - p' + p'_{Zn})^2},$$

где p'' — „упругость насыщенного пара ZnS в смеси водорода и азота".

Значения константы диссоциации сероводорода вычислены по уравнению, данному Льюисом и Рендалем [3]. Значения K_{H_2S} собраны в столбце 7 табл. 3. После подстановки в формулы числовых значений величин p', p'', P_0 и K_{H_2S}, выраженных в атмосферах, получались уравнения с одним неизвестным p'_{Zn}.

Для решения этого уравнения относительно p'_{Zn} применялся способ regula falsi до получения правильного трехзначного результата. Вычисленные значения p'_{Zn} собраны в столбце 8 табл. 3. Константа диссоциации вычислялась по формуле (1).

Значения K_{ZnS} приведены в последнем столбце табл. 3.

Сравнивая результаты вычисления величины K_{ZnS} для температур 1050 и 1100° С, полученные по разным данным, замечаем удовлетворительное совпадение этих величин.

Для выяснения характера зависимости lg K_{ZnS} от температуры расчетные значения lg K_{ZnS} были нанесены на график в координатах lg K и $\frac{1}{T}$ (рис. 2).

Таблица 3

Упругости пара и константа диссоциации ZnS

Температура °C	Упругость насыщенного пара ZnS в азоте		Упругость насыщенного пара ZnS в водороде			$K_{H_2S} = \frac{p^2_{H_2} p_{S_2}}{p^2_{H_2S}}$ атм	p'_{Zn} атм	$K_{ZnS} = p^2_{Zn} p_{S_2}$ атм³
	p' атм	Число опытов	Общее давление в системе p_0 атм	p'' атм	Число опытов			
800	$1,45 \cdot 10^{-5}$	Экстраполяция кривой упругости пара	0,929	$4,68 \cdot 10^{-4}$	2	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,37 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-17}$
850	$3,62 \cdot 10^{-5}$		0,929	$1,05 \cdot 10^{-3}$	1	$5,48 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$6,66 \cdot 10^{-16}$
900	$1,07 \cdot 10^{-4}$	2	0,932	$2,22 \cdot 10^{-3}$	2	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$3,08 \cdot 10^{-14}$
950	$1,96 \cdot 10^{-4}$	1	0,932	$4,08 \cdot 10^{-3}$	4	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$7,88 \cdot 10^{-13}$
1000	$4,32 \cdot 10^{-4}$	6	0,932	$7,26 \cdot 10^{-3}$	5	$5,27 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-11}$
1050	$8,72 \cdot 10^{-4}$	3	0,937	$1,17 \cdot 10^{-2}$	4	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$7,58 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-10}$
1100	$1,99 \cdot 10^{-3}$	7	0,937	$1,81 \cdot 10^{-2}$	4	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-9}$
		Упругость насыщенного пара ZnS в смеси 80% азота и 20% водорода						
1050	$8,72 \cdot 10^{-4}$	3	0,930	$5,03 \cdot 10^{-3}$	[redacted]	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$6,60 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-10}$
1100	$1,99 \cdot 10^{-3}$	7	0,936	$8,36 \cdot 10^{-3}$	3	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-9}$
1150	$4,37 \cdot 10^{-3}$	6	0,936	$1,35 \cdot 10^{-2}$	[redacted]	$3,21 \cdot 10^{-2}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$	$3,13 \cdot 10^{-8}$
1200	$8,85 \cdot 10^{-3}$	4	0,936	$2,14 \cdot 10^{-2}$	[redacted]	$5,41 \cdot 10^{-2}$	$8,10 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-7}$
1250	$1,72 \cdot 10^{-2}$	3	—	—	—	—	—	—

Опытные точки на графике хорошо укладываются на прямую, откуда следует, что аналитическая зависимость между температурой и логарифмом константы диссоциации должна иметь вид

$$\lg K = \frac{-A}{T} + B.$$

Для выбора наилучшей прямой коэффициенты A и B были определены методом наименьших квадратов по опытным точкам. При этом каждой опытной величине $\lg K_{ZnS}$ придан „вес", численно равный количеству опытов, результаты которых использовались для ее расчета.

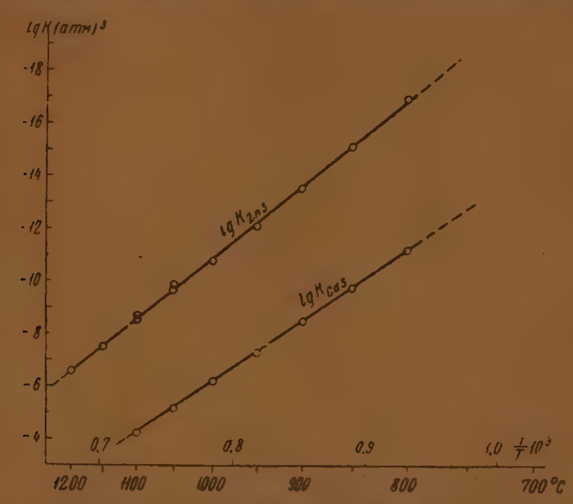


Рис. 2. Константы диссоциации сульфидов цинка и кадмия

Подстановка вычисленных коэффициентов A и B в уравнение константы диссоциации дает следующее уравнение зависимости константы диссоциации ZnS от температуры.

$$\lg K_{ZnS} = \lg p^2_{Zn}\, p_{S_2} = \frac{-40585}{T} + 21{,}012.$$

Прямая, выражаемая этим уравнением, нанесена на рис. 2. Расхождения между значениями $\lg K_{ZnS}$, вычисленными по приведенному уравнению, и опытными значениями $\lg K_{ZnS}$ не превышают 2%.

Изменение свободной энергии для реакции $2\,Zn$ (газ.) $+ S_2 = 2\,ZnS$ (тв.) определяется выражением

$$\Delta F^\circ = RT \ln K_{ZnS} = -185000 + 96{,}11\,T; \quad \Delta F^\circ_{298} = -157\,000 \text{ кал.}$$

Используя данные Льюиса и Рендаля [3] для реакций 2S (ромб.) $= S_2$ и Zn (тв.) = Zn (газ.), находим стандартное значение ΔF для реакции

$$\text{Zn (тв.)} + \text{S (ромб.)} = \text{ZnS (тв.)}$$

$$\Delta F^0_{298} = \frac{1}{2}[-157\,000 + 19360 + 2.22970] = -45850 \text{ кал.}$$

Знание величины изменения энтропии для последней реакции по данным Майера [3] $\Delta S^0_{298} = -3{,}8$ позволяет вычислить теплоту образования ZnS

$$\Delta H^\circ_{298} = -45850 - 298{,}1 \cdot 3{,}80 = -46\,988 \text{ кал.}$$

Эта величина дает более высокое значение теплоты образования ZnS, чем значения, вычисленные на основании опытов по сожжению ZnS в калориметре (от 39570 до 45200 кал), и несколько меньше величины (48090 кал), подсчитанной на основании опытов Кольтгофа [3] по определению растворимости ZnS в воде.

II. Сернистый кадмий

Все положения, высказанные во вступительной главе относительно сернистого цинка, остаются справедливыми и для сернистого кадмия, вследствие близкой аналогии в свойствах этих металлов и их соединений.

Для вычисления константы диссоциации CdS было необходимо экспериментально определить упругости пара CdS в нейтральной и восстановительной атмосфере. Аппаратура и методика, применявшиеся при определении этих величин, в принципе не отличались от описанной при исследовании ZnS.

Препарат CdS, служивший для опытов, был приготовлен взаимодействием чистых кадмия и сероводорода при 1000° С и имел состав: Cd — 77,70%, S — 22,01%, нерастворимые составные части (осколки фарфора) — 0,40%.

При определении „упругости насыщенного пара CdS в нейтральной атмосфере“ азот был заменен аргоном, в связи с чем несколько изменилась схема очистки газа. Аргон пропускался через трубку с раскаленной окисью меди, просушивался над $CaCl_2$ и затем над P_2O_5, проходил через трубку с раскаленными до 600° стружками металлического кальция, после чего поступал в печь для определения упругости пара CdS.

Для определения упругости насыщенного пара CdS в аргоне была поставлена серия из 32 опытов в интервале температур 800—1200° С. Средние опытные значения упругости насыщенного пара CdS собраны в табл. 4.

Аналитически зависимость упругости насыщенного пара в мм Hg от температуры дается следующим выражением:

$$\lg p = \frac{-7420}{T} + 6{,}35 \lg T - 12{,}91.$$

По форме это выражение аналогично приведенному выше для ZnS; коэффициенты вычислены по способу наименьших квадратов с учетом „веса“ каждого из средних значений упругости насыщенного пара CdS.

Для определения „упругости насыщенного пара CdS в водороде“ была проведена серия из 17 опытов в интервале температур 800—1100°С. При всех опытах в кварцевой трубке конденсировался оранжевый кристаллический CdS, металлический кадмий никогда не наблюдался. Средние опытные значения „упругости насыщенного пара CdS в водороде“ собраны в табл. 5 вместе с рассчитанными по формулам (1) и (11) константами диссоциации CdS.

Значения констант диссоциации CdS нанесены в виде точек на рис. 2 в координатах $\lg K, \frac{1}{T}$.

Эти точки хорошо укладываются на прямой, выражающей зависимость $\lg K_{CdS}$ от температуры. Вычисление коэффициентов этой функции, проведенное по способу наименьших квадратов, дает следующее выражение (давления в атмосферах)

$$\lg K_{CdS} = \lg p^2_{Cd}\, p_{S_2} = \frac{-33970}{T} + 20{,}486.$$

Отклонения вычисленных по этому уравнению значений $\lg K_{CdS}$ от найденных опытом не превышают 1%.

Изменение свободной энергии для реакции

$$2Cd\ (газ.) + S_2 = 2CdS\ (тв.)$$

$$\Delta F^\circ = RT \ln K_{CdS} = -155400 + 93{,}70T;\ \Delta F^\circ_{298} = -127500\ кал.$$

Используя данные Льюиса и Рендаля [3] для реакции $2S$ (ромб.) $= S_2$ и Cd (тв.) $= Cd$ (газ.), можно вычислить стандартное значение ΔF° для реакции Cd (тв.) $+ S$ (ромб.) $= CdS$ (тв.)

$$\Delta F^\circ_{298} = -\frac{1}{2}\,[127500 - 19360 - 2.18616) = -35450\ кал.$$

Знание величины изменения энтропии для этой реакции по данным Келли [3] $\Delta S^\circ_{298} = -2{,}9$ позволяет вычислить ΔH для последней реакции:

$$\Delta H^\circ_{298} = -35450 - 298{,}1 \cdot 2{,}9 = -36310\ кал.$$

Эта величина примерно на 2000 кал больше величины теплоты образования CdS, найденной калориметрически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При выводе формулы для расчета константы диссоциации было принято, что элементарная сера присутствует в равновесной газовой фазе только в форме двухатомных молекул. Выводы, основанные на этом допущении, будут верны в том случае, если при опытах не имеет места диссоциация двухатомной серы на атомы. Так как диссоциация увеличивается с понижением давления диссоциирующего вещества, то проверку следует произвести для опытов, где наблюдались минимальные давления паров серы, а такими были опыты в атмосфере водорода. Материалы, приведенные в табл. 4, позволяют вычислить парциальные давления S_2. Льюис и Рендаль [3] дают формулу для расчета степени диссоциации серы на атомы. Произведенные расчеты показали, что в условиях опытов максимальная диссоциация паров двухатомной серы на атомы наблюдается для ZnS при температуре 800° и составляет $0{,}7\%$, при более высоких температурах вследствие увеличения парциального давления паров серы степень диссоциации уменьшается и составляет при 1200°С всего около $0{,}005\%$. Таким образом, расчеты подтверждают правильность сделанного допущения.

Рассмотрим вопрос о диссоциации паров ZnS в пустоте или атмосфере нейтрального газа.

Материалы, приведенные в табл. 4 и 5, позволяют вычислить степень диссоциации паров ZnS и CdS. Для ZnS это будет отношение величины p'_{Zn} — парциального давления элементарного цинка в атмосфере азота, равновесной с твердым ZnS, к величине p' — упругости насыщенного пара ZnS. Вычисления показывают, что уже при 800°С пары ZnS диссоциированы на 20%, при повышении температуры диссоциация увеличивается, достигая при 1200°С 92%. Пары CdS при 1100°С диссоциируют на 96%.

Отсюда вытекает, что скрытая теплота испарения меняется с ростом температуры, а следовательно, зависимость между $\lg p_{ZnS}$ и температурой не может выражаться формулой типа $\lg p = -\frac{A}{T} + B$.

Высокая степень диссоциации паров ZnS и CdS указывает на то, что при высоких температурах эти пары состоят в основном из свободных металлов и двухатомной серы. При температурах выше 1200°С

Таблица 4

Средние опытные значения упругости насыщенного пара CdS

Температура °C	800	850	900	950	975	1000	1025	1050	1075	1100	1150	1200
Число опытов	1	4	3	4	3	6	2	2	2	2	2	1
Упругость насыщенного пара в мм Hg столба	0,30	0,71	1,78	4,09	5,84	9,13	13,42	18,52	26,38	38,45	79,15	148,0
Упругость насыщенного пара в атмосферах	$3,95.10^{-4}$	$9,34.10^{-4}$	$2,34.10^{-3}$	$5,38.10^{-3}$	$7,68.10^{-3}$	$1,20.10^{-2}$	$1,77.10^{-2}$	$2,44.10^{-2}$	$3,47.10^{-2}$	$5,06.10^{-2}$	$1,04.10^{-1}$	$1,95.10^{-1}$

Таблица 5

Упругости пара и константа диссоциации CdS

Температура °C	Упругость насыщенного пара CdS в аргоне		Упругость насыщенного пара CdS в водороде			$K_{H_2S} = \frac{p^2_{H_2} p_{S_2}}{p^2_{H_2S}}$ атм	p'_{Cd} атм	$K_{CdS} = p^2_{Cd} p_{S_2}$ атм³
	p' атм	Число опытов	Общее давление в системе p_0 атм	p'' атм	Число опытов			
800	$3,95 \cdot 10^{-4}$	1	0,943	$1,29 \cdot 10^{-2}$	5	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$7,086 \cdot 10^{-12}$
850	$9,34 \cdot 10^{-4}$	4	0,933	$2,23 \cdot 10^{-2}$	2	$5,48 \cdot 10^{-4}$	$6,90 \cdot 10^{-4}$	$1,643 \cdot 10^{-10}$
900	$2,34 \cdot 10^{-3}$	3	0,942	$3,83 \cdot 10^{-2}$	3	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$3,376 \cdot 10^{-9}$
950	$5,38 \cdot 10^{-3}$	4	0,933	$6,06 \cdot 10^{-2}$	2	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$	$5,125 \cdot 10^{-8}$
975	$7,68 \cdot 10^{-3}$	3	—	—	—	—	—	—
1000	$1,20 \cdot 10^{-2}$	6	0,942	$9,21 \cdot 10^{-2}$	2	$5,27 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$6,298 \cdot 10^{-7}$
1025	$1,77 \cdot 10^{-2}$	2	—	—	—	—	—	—
1050	$2,44 \cdot 10^{-2}$	2	0,936	$1,30 \cdot 10^{-1}$	1	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$5,849 \cdot 10^{-6}$
1075	$3,47 \cdot 10^{-2}$	2	—	—	—	—	—	—
1100	$5,06 \cdot 10^{-2}$	2	0,936	$1,83 \cdot 10^{-1}$	2	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$4,86 \cdot 10^{-2}$	$5,740 \cdot 10^{-5}$
1150	$1,04 \cdot 10^{-1}$	2	—	—	—	—	—	—
1200	$1,95 \cdot 10^{-1}$	1	—	—	—	—	—	—

в атмосфере над твердым сульфидом доля недиссоциированных молекул сульфидов очень мала и должна далее уменьшаться с ростом температуры, так что практически давление над твердым сульфидом определяется давлением продуктов диссоциации. Тогда, пренебрегая давлением недиссоциированных молекул сульфида, можно сказать, что температура „кипения" твердого сульфида — та, при которой давление продуктов диссоциации сделается равным атмосферному. В точке „кипения" сульфида $p_{Me} = {}^2/_3$ атм, $p_{S_2} = {}^1/_3$ атм, $K_{MeS} = p^2_{Me}\, p_{S_2} = 0{,}148$ атм^3, $\lg K_{MeS} = -0{,}83$. Подставляя это значение в аналитическое выражение температурной зависимости $\lg K_{MeS}$, найдем, что ZnS должен „кипеть" при 1585°С, а CdS при 1320°С. Эти величины являются верхними пределами температур „кипения" твердых сульфидов.

Неметаллический характер кристаллической решетки сульфидов Zn и Cd (а также и Hg) и прочность связей решетки, выражающаяся в высоких температурах плавления этих соединений (реализуется только при повышенных давлениях), делает эти соединения подобными наиболее прочным сульфидам щелочно-земельных металлов. Однако эта аналогия сохраняется только для кристаллического состояния. В свободных молекулах ZnS и CdS химическая связь между металлом и серой проявляется слабо и молекулы легко расщепляются. Высокая „летучесть" ZnS и CdS должна объясняться малой прочностью свободных молекул этих соединений. Это различие между металлами основной и побочной подгрупп второй группы периодической системы элементов объясняется, повидимому, тем, что металлы побочной группы Zn, Cd и Hg, имеющие заполненные d-уровни электронов, прочнее удерживают свои валентные электроны, чем металлы основной подгруппы с незаполненным d-уровнем.

Вернемся к вопросу о методе исследования. Причиной отказа от использования классического метода при определении константы диссоциации ZnS было отсутствие надежного экспериментального приема для определения состава равновесной газовой фазы при изучении реакции восстановления ZnS водородом. Располагая материалами настоящего исследования, а также результатами работы Я. И. Герасимова и М. М. Соколова [4], изучавшими восстановление ZnS водородом, можно показать, что вычисление констант равновесия по результатам анализа газовой фазы на H_2S приводит к ошибкам вследствие невозможности осуществить фиксацию состава равновесной газовой фазы перед анализом.

В табл. 6 приведены найденные различными методами значения парциальных давлений H_2S в атмосфере водорода, равновесной с твердым ZnS. В столбцах 2 и 3 приведены значения давления H_2S, полученные прямыми определениями H_2S в газовой фазе, в столбце 4 — значения равновесного давления H_2S, рассчитанные по формуле (7) на основании опытных значений упругостей паров p' и p''.

Таблица 6

Определение давления H_2S в газовой фазе при реакции $ZnS + H_2 = Zn + H_2S$ различными методами

Температура °С	Давление H_2S по анализам Герасимова и Соколова после закалки газовой фазы атм 10^3	Давление H_2S по анализам автора, проведенным после медленного охлаждения газовой фазы атм 10^3	Равновесное давление H_2S, рассчитанное по упругостям паров атм 10^3
900	0,53	0,14	2,15
1100	2,05	0,05	17,6

Сравнение приведенных в табл. 6 значений парциального давления сероводорода показывает, что состав, вытекающий из конденсационной трубки смеси газов, зависит от условий охлаждения.

В опытах автора газы охлаждались сравнительно медленно и в них сохранилось очень мало сероводорода. Герасимов и Соколов искусственно ускоряли охлаждение, применяя закалку, и им удалось сохранить больше сероводорода. Однако, судя по составу равновесной газовой фазы, вычисленному по упругостям паров, можно заключить, что в равновесной газовой фазе содержится значительно больше сероводорода, чем его можно сохранить даже после самой энергичной закалки. Последнее подтверждает предположение исследователей, работавших по методу, связанному с закалкой газовой фазы, что вычисленные ими значения констант диссоциации ZnS являются только нижним пределом действительного значения этой величины.

Высказанные положения можно иллюстрировать еще одним сопоставлением. Э. Ф. Брицкe и А. Ф. Капустинский [5] исследовали равновесие реакции $CdS + H_2 = Cd + H_2S$, анализируя газовую фазу после медленного охлаждения.

Для температуры 1046°C эти исследователи определили из ряда хорошо согласующихся между собой определений величину парциального давления H_2S в газовой фазе $6{,}36 \cdot 10^{-4}$ атм. Величина же равновесного давления H_2S, вычисленная по опытным значениям упругостей паров CdS, p' и p'', получается значительно большей, а именно, $1280 \cdot 10^{-4}$ атм. При медленном охлаждении состав газовой фазы изменился вследствие сульфидирования паров кадмия сероводородом.

Принятый в настоящей работе метод, исключающий ошибки, связанные с исследованием газового равновесия, позволяет получить более точные значения константы диссоциации.

Описанный метод определения констант диссоциации можно использовать для исследования других соединений. Способ должен дать успех при исследовании галоидных соединений летучих металлов при наличии данных по диссоциации соответствующих галоидоводородов. При удачном выборе материала для аппаратуры возможно исследование окислов Zn, Cd, Mg, Ca.

Заканчивая обсуждение полученных результатов, следует подчеркнуть, что разработанная методика определения констант диссоциации значительно расширяет возможности экспериментатора, указывая путь исследования констант диссоциации соединений летучих металлов, для которых стандартный метод не в состоянии дать точных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод определения константы диссоциации сульфидов цинка и кадмия по двум опытным величинам: а) общему содержанию металла в нейтральной атмосфере, равновесной с твердым сульфидом; б) общему содержанию металла в атмосфере водорода, равновесной с твердым сульфидом. Эти величины находятся методами определения упругости насыщенного пара.

Даны формулы для вычисления константы диссоциации этих соединений.

2. Разработана методика и аппаратура для быстрого экспериментального определения упругостей насыщенных паров при высоких температурах.

3. Определена упругость насыщенного пара ZnS в пределах 900—1250°C и CdS в пределах 800—1200° и предложены эмпирические формулы, выражающие опытные данные.

4. Определены значения констант диссоциации ZnS и CdS и предложены формулы для зависимости $\lg K$ от температуры (давления в атмосферах):

$$\lg K_{ZnS} = \lg p^2_{Zn}\, p_{S_2} = \frac{-40585}{T} + 21{,}012,$$

$$\lg K_{CdS} = \lg p^2_{Cd}\, p_{S_2} = \frac{-33970}{T} + 20{,}486.$$

5. Установлено, что пары ZnS и CdS значительно диссоциированы на металл и серу; при 1200°C степень диссоциации превышает 90%.

Северокавказский горно-металлургический институт
Дзауджикау

Поступила
23. VII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Зауервальд, Физическая химия металлургических реакций. ОНТВУ, 1932.
2. Jellinek u. Zakowski, Über die Affinität der Metalle zum Schwefel, Zeitschr. für anorg. und allgem. Chemie, 142, 1925.
3. K. K. Kelley, Contribution to the data of theoretical metallurgy. Bull. 406, Bureau of Mines, 1937.
4. Я. И. Герасимов и М. М. Соколов, Термическая диссоциация сернистого цинка, Сборник трудов Гинцветмета, вып. I, ч. 2, ОНТИ, 1935.
5. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский, Равновесие водорода с сульфидом кадмия, Минеральное сырье, № 6, 1929.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ ПИРИДИН — ВОДА

Н. А. Трифонов, В. Ф. Усть-Качкинцев

Свойства взаимных растворов пиридина и воды неоднократно служили предметом изучения многих авторов, исследовавших систему по целому ряду свойств.

Завидский [1] изучил общую и парциальную упругость пара, Гольдшмидт и Констам [2] определили состав постоянно кипящей смеси; несколько раз была исследована диаграмма плавкости [3—5]; один из нас [6] изучил систему по магнитному вращению плоскости поляризации, В. Я. Аносов [7] и ряд других авторов [1, 8, 9] — по показателю преломления света.

Особенно много работ было посвящено изучению плотности и вязкости системы: Дунстан и Толь [10], Холмс [11], Фауст [12], Джонс и Спикман [13], Гартлей, Томас и Апплбай [14].

Последними тремя авторами было исследовано также поверхностное натяжение системы, повторные измерения произвели один из нас и М. З. Пронина [15].

Основной задачей работы Гартлея, Томаса и Апплбая было изучение электропроводности $LiNO_3$ в смесях воды и пиридина различных концентраций; измерения прочих свойств системы играли подчиненную роль и служили авторам главным образам для внесения соответствующих поправок при построении изотерм проводимости нитрата лития. В числе таких вспомогательных свойств, необходимых для внесения поправки на собственную проводимость растворителя, авторами с большой тщательностью были выполнены измерения электропроводности системы пиридин — вода при 0 и 25° С. Ими исследовано 13 растворов, считая компоненты.

Изотермы проводимости имеют последовательно убывающие максимумы около 6, 54 и 75 мол. % пиридина.

Своеобразный вид кривых электропроводности заслуживал того, чтоб подвергнуть их более подробному изучению. Эту задачу мы и поставили перед собой. Первоначально были приготовлены растворы в количестве 29 и изучена их электропроводность при 0,25 и 50° С.

Результаты, полученные нами, почти совпали с данными Гартлея, Томаса и Апплбая и были опубликованы в виде предварительного сообщения [15].

Но несмотря на то, что мы исследовали значительное число растворов, причем многие из них готовились и примерялись по нескольку раз, мы не считали наши результаты окончательными и предприняли повторное изучение электропроводности системы, заготовив свыше 50 растворов, т. е. взяв их чаще. чем через 2%.

Материалом служил пиридин иного происхождения, метод очистки был также изменен.

Результаты второй серии опытов не внесли, однако, существенных изменений, поэтому в настоящем сообщении мы приводим минимум цифровых данных, необходимых для того, чтоб должным образом охарактеризовать поведение изученной системы.

Экспериментальная часть

Пиридин сушился над окисью бария, пока не переставал давать реакцию на воду с магнийиодэтилом. Для работы была взята фракция: 114,2—114,8° С, $d_4^{25}=0,9780$. Вода очищалась с обычными предосторожностями, ее электропроводность была $\sim 2\cdot10^{-6}$.

Смеси готовились по объему в количестве около 15 г в стандартных, хорошо пропаренных склянках с притертыми пробками и сохранялись в темноте. Состав смесей выражен в молекулярных процентах.

Измерения производились в сосудике с неплатинированными электродами. Электролитическая емкость сосудика была порядка 0,03 и устанавливалось по 0,01 N раствору хлорида калия. При измерениях сосудик помещался в масляный термостат, питаемый электрическим током и снабженный ртутно-толуоловым терморегулятором. При 0°

термостатом служил большой стакан, наполненный смесью чистого льда и дестиллированной воды.

Результаты и их обсуждение

Как уже указывалось, Гартлей, Томас и Апплбай получили для растворов пиридина очень сложную изотерму электропроводности; сами авторы склонны объяснять это явление исключительно непостоянством и изменяемостью растворов благодаря поглощению углекислоты при соприкосновении их с воздухом, избежать чего, хотя бы на короткое время, очень трудно.

Кроме того, не исключена возможность изменений проводимости за счет выщелачивания стекла склянок, в которых заготовлены смеси.

Поэтому, чтобы избежать по возможности случайного влияния подобных процессов, мы решили произвести изучение электропроводности системы в зависимости от времени хранения — „возраста“ ее.

Н. К. Воскресенская [16] при изучении электропроводности систем, образованных аллиловым горчичным маслом с аминами, констатировала, что равновесие в системах такого типа наступает через 1—$1^1/_2$ месяца, и электропроводность в течение этого времени непрерывно меняется. В наших растворах, обладающих сравнительно небольшой вязкостью, равновесие должно наступать быстро, и все изменения их должны быть отнесены за счет внешних факторов.

Первое измерение электропроводности системы произведено при 0° через сутки после приготовления растворов, второе — через 2 недели, третье — через месяц и, наконец, четвертое — через 2 месяца. Это последнее измерение проведено при трех температурах 0° С, 25°С и 50° С. Уже первые измерения дали сложную кривую электропроводности, несущую на себе ряд максимумов и минимумов (табл. 1).

Первый большой максимум лежит около 5%, второй — у 15%, третий — у 40% и четвертый — при 50 мол. % пиридина; минимумы проводимости приходятся на 14, 35 и 45 мол. % пиридина.

При последующих измерениях электропроводность оказывалась все выше и выше, пока через 2 месяца в системе не наступило своего рода электрохимическое равновесие. В течение указанного времени электропроводность некоторых растворов возросла в 2—3 раза; наименьшему изменению подверглись растворы с большим содержанием пиридина, от 70% и выше. Наиболее сильное изменение проводимости имело место в первые две недели после изготовления растворов. В процессе хранения, кроме нарастания электропроводности, произошло некоторое качественное изменение изотермы, а именно: минимум на 35% постепенно сгладился, но возник новый на 65% и соответственно — максимум на 70% пиридина.

В этом окончательном виде кривая проводимости сохраняется и при температурах в 25 и 50° С.

В табл. 1 содержатся результаты всех измерений, на рис. 1 изображены изотермы электропроводности при 0°С, 25° С и 50° С, по истечении двух месяцев после приготовления растворов.

Измерения, произведенные при нескольких температурах, дали возможность подсчитать температурный коэффициент электропроводности системы α; результаты вычислений приведены в табл. 1 и представлены на рис. 1.

В отличие от изотерм электропроводности, кривые температурного коэффициента выражаются плавными линиями, если не считать отдельных точек в области низких концентраций пиридина, явно не укладывающихся на общую кривую, что, повидимому, вызвано экспериментальными ошибками. Максимумы температурного коэффициента довольно сильно размыты и лежат в области 20—30% пиридина.

Таблица 1

Электропроводность системы пиридин — вода и ее температурные коэффициенты

№ по пор.	Мол. % C_5H_5N	$\varkappa_0 \cdot 10^6$ по истечении:				$\varkappa_{25} \cdot 10^6$	$\varkappa_{50} \cdot 10^6$	$\alpha_{0-25} \cdot 10^3$	$\alpha_{50-25} \cdot 10^3$
		1	14	30	60 дней				
1	0	2,12	2,28	2,35	2,4	4,6	6,1	37	13
2	2,5	15,5	20,5	37,2	38,9	94,2	150,1	56	24
3	5,0	16,8	25,5	43,0	45,5	115,4	188,5	64	25
4	7,5	13,5	18,5	34,4	35,8	89,6	145,4	61	25
5	10,0	10,2	17,1	23,1	27,1	66,9	114,0	59	28
6	12,0	8,6	—	—	24,5	57,2	94,4	54	26
7	14,0	6,0	19,4	—	19,4	42,7	67,7	48	23
8	15,0	8,54	16,6	21,0	21,8	50,8	78,5	53	22
9	16,0	7,7	—	—	21,4	50,4	77,7	54	22
10	18,0	7,0	—	—	18,8	43,2	65,8	52	21
11	20,0	6,0	10,4	12,6	15,4	34,8	55,8	50	24
12	25,0	5,3	8,3	9,6	10,2	23,0	35,6	51	22
13	30,0	4,1	6,1	7,9	8,7	19,5	32,8	50	25
14	35,0	3,6	6,1	7,5	8,4	18,1	30,0	46	26
15	40,0	5,3	7,5	8,4	8,5	17,7	28,0	43	23
16	42,5	4,5	6,2	7,8	8,0	15,1	23,4	40	22
17	45,0	3,7	5,0	6,0	6,3	12,4	19,6	39	24
18	47,5	4,1	5,5	6,4	6,8	13,2	20,5	38	22
19	50,0	4,7	6,4	6,7	7,1	13,8	21,3	37	22
20	55,0	4,3	5,1	5,6	5,3	9,8	14,9	34	21
21	60,0	2,4	3,1	3,4	3,4	6,3	9,5	34	20
22	65,0	2,9	2,8	3,1	3,1	4,93	7,25	21	19
23	70,0	2,5	2,51	3,42	3,6	5,77	8,32	23	18
24	75,0	1,98	2,23	2,86	3,08	4,70	6,70	21	17
25	80,0	1,76	2,21	2,12	2,75	4,18	5,08	21	15
26	85,0	1,56	1,82	2,02	2,10	2,98	4,08	17	15
27	90,0	1,37	1,60	1,73	1,8	2,43	2,95	14	9
28	95,0	0,76	0,82	0,98	0,98	1,18	1,33	8	5
29	100,0	0,25	—	—	—	—	0,31	—	—

Таблица 2

«Приведенная» электропроводность системы пиридин — вода

Мол. % C_5H_5N	$\varkappa\eta_0$	$\varkappa\eta_{25}$
5,0	1,45	1,50
10,0	1,10	1,10
15,0	1,05	0,97
20,0	0,80	0,73
25,0	0,57	0,49
30,0	0,48	0,43
40,0	0,42	0,37
45,0	0,27	0,24
50,0	0,28	0,24
55,0	0,17	0,16
60,0	0,10	0,09
80,0	0,05	0,05

Мы пытались подсчитать температурный коэффициент по данным Гартлея, Томаса и Апплбая, но в результате вычислений получили ряд точек, настолько хаотически разбросанных по диаграмме, что провести по ним кривую было затруднительно.

Это обстоятельство лишний раз указывает на чрезвычайную изменчивость растворов; названные авторы работали с очень большой тщательностью и принимали множество предосторожностей, но, повидимому, им не удалось избежать больших экспериментальных ошибок. Самое высокое значение температурного коэффициента падает у них приблизительно на 30 мол. % пиридина.

Этой же концентрации отвечает максимальное значение вязкости (на рис. 1 кривая вязкости нанесена пунктиром).

Изотерма вязкости, как видно, выражается плавной кривой, и, очевидно, ни в какой мере не может влиять на возникновение соответствующих экстремумов на кривой электропроводности.

Это становится вполне очевидным, если ввести поправку на вязкость путем подсчета „приведенной“ электропроводности. Из табл. 2 и рис. 1 видно, что кривая „приведенной“ электропроводности ($\varkappa\eta$) действительно сохраняет все особенности изотерм удельной проводимости в виде ряда точек перегиба.

Кроме того, нами была подсчитана моле-

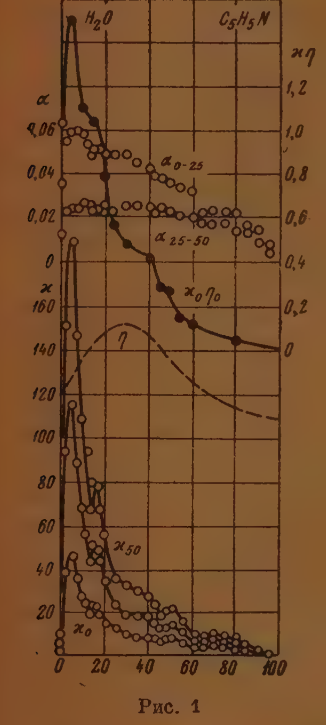


Рис. 1

Рис. 2

кулярная электропроводность системы при 25° С, причем за электролит поочередно приняты вода и пиридин. Цифровой материал приведен в табл. 3 и на рис. 2.

Независимо от выбора электролита, получается аномальная кривая молекулярной электропроводности, обладающая рядом экстремумов в соответствии с поведением удельной электропроводности.

Переходя к обсуждению результатов, необходимо прежде всего отметить своеобразный вид изотерм электропроводности, объяснение которому дать очень трудно. Самый факт наличия значительной электропроводности системы является бесспорным доказательством образования гидратов. Об этом же говорят все другие свойства системы, характеризуя ее, как типичную иррациональную системы. Несомненным является и то обстоятельство, что гидрат или гидраты обладают невысокой устойчивостью; об этом, в частности, свидетельствует низкое значение константы диссоциации пиридина.

Гораздо сложнее вопрос о числе и составе образующихся гидратов. По Гольдшмидту [2], пиридин дает тригидрат, по Генри [17] — моно-

гидрат, Бауд [3] также допускает образование моногидрата, Корнфельд [4] воздерживается от определенных выводов и, наконец, Пиккеринг отрицает существование гидратов, так как диаграмма плавкости системы является простой эвтектической диаграммой.

Таблица 3

Молекулярная электропроводность системы пиридин — вода

Мол. % C_5H_5N	Электролит — пиридин		Электролит — вода	
	Развед. в л.	$\mu_{25}\cdot 10^{6}$	Развед. в л.	$\mu_{25}\cdot 10^{8}$
2,5	0,792	74,6	0,020	1,91
5,0	0,405	46,7	0,021	2,46
7,5	0,304	27,2	0,025	2,20
12,0	0,220	12,6	0,030	1,71
14,0	0,192	8,25	0,031	1,34
15,0	0,184	9,32	0,032	1,65
16,0	0,175	8,85	0,033	1,68
18,0	0,161	6,96	0,035	1,53
25,0	0,132	3,04	0,044	1,01
35,0	0,113	2,04	0,061	1,10
42,5	0,104	1,57	0,077	1,16
45,0	0,103	1,27	0,085	1,05
47,5	0,100	1,32	0,091	1,08
50,0	0,098	1,35	0,098	1,35
60,0	0,093	0,59	0,138	0,87
65,0	0,089	0,44	0,165	0,82
70,0	0,087	0,50	0,202	1,17
75,0	0,086	0,40	0,255	1,20
80,0	0,085	0,35	0,342	1,41
90,0	0,083	0,20	0,753	1,82
95,0	0,082	0,11	1,55	1,93

На основании характера изотерм вязкости и ее температурного коэффициента можно полагать, что наиболее вероятно существование ди- или тригидрата.

Что же касается происхождения экстремумов на изотермах проводимости, то этот вопрос в литературе остается открытым.

Большинство свойств системы пиридин — вода выражается плавными кривыми, за исключением разве „разрывов“ на изотермах плотности, обнаруженных Дунстаном, Толем и Хунтом [10], относительно которых Гартлей, Томас и Апплбай замечают, что они являются результатом экспериментальных ошибок и обязаны едва ли допустимой манере авторов проводить кривые по всем экспериментальным точкам.

Этот упрек можно было бы предъявить и к полученным нами изотермам проводимости, но, как уже указывалось, приведенные результаты неоднократно проверялись и оказались довольно хорошо воспроизводимыми.

Если даже допустить, что возникновение экстремумов вызвано чисто внешними воздействиями (влияние CO_2, выщелачивание стекла, окисление и т. д,), то встает вопрос, почему эти факторы вызывают неравномерное изменение электропроводности в определенных концентрационных участках *.

Отсутствие соответствующих экстремумов на кривых других свойств не может служить основанием для того, чтобы отрицать их существование на изотермах проводимости, так как иногда образование прочных и устойчивых соединений не находит отражения на диаграммах свойств систем.

* Заметим также, что при изучении нами системы пиперидин — вода [18], где эти явления должны были быть сильнее, они не нашли, однако, своего отражения на изотерме электропроводности.

Даже такое чувствительное свойство, как вязкость, нередко дает возможность констатировать образование только одного соединения, тогда как в системе их образуется несколько.

Таким образом, с одной стороны, трудно настаивать на истолковании результатов измерения электропроводности в определенном стехиометрическом смысле, с другой стороны, мы не имеем оснований считать, что введены в заблуждение экспериментальными ошибками.

Заключение

Изучена удельная электропроводность системы пиридин—вода в зависимости от „возраста" и температуры.

Подсчитаны „приведенная" и молекулярная электропроводность системы.

Изотерма электропроводности, в отличие от всех других свойств системы, несет на себе несколько максимумов и минимумов, неизменно воспроизводящихся при повторных измерениях.

Возможно, что полученные минимумы отражают образование в системе гидратов пиридина.

Казанский филиал
Академии Наук СССР
и
Молотовский государственный
университет

Поступило
15. VIII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Zawidski, Z. phys. Chem. 35, 129, 1900.
2. Goldschmidt u. Constam, Ber. 16, 2977, 1883.
3. Baud, Bull. Soc. Chem. Franç. 5, 1022, 1909.
4. Kornfeld, Monatsh. 36, 865, 1915.
5 Pickering, J. Chem. Soc., 63, 992, 1893.
6. Н. А. Трифонов, Ж. Р. Ф. О., 48, 2, 217, 1926.
7. В. Я. Аносов, Уч. записки Сарат. гос. унив., 6, 3, 157, 1926.
8. Fryer u. Fryer, Analyst 44, 363, 1919.
9. Lichtenecker, Phys. Z. 26, 297, 1925.
10. Dunstan, Thole a. Hunt, J. Chem. Soc. 91, 1728, 1907; 93, 561, 1908.
11. Holmes, J. Chem. Soc. 90, 1784, 1906.
12. Faust, Z. phys. Chem. 79, 97, 1912.
13. Jones a. Speakman, J. Am. Chem. Soc. 43, 1867, 1921.
14. Hartley, Thomas a. Applebey, J. Chem. Soc. 93, 538, 1908.
15. Н. А. Трифонов, Изв. Перм. биологич. н.-и. ин-та, 7, 7—8, 382, 1931.
16. Н. К. Воскресенская, Уч. зап. Сарат. гос. унив., 6, 227, 1927; Изв. Ин-та ф.-х. анализа, 4, 160, 1928.
17. Beilstein, 4, 1899.
18. Н. А. Трифонов, В. Ф. Усть-Качкинцев и Б. Я. Тейтельбаум, Журн. физ. хим. 21, 719, 1947.

ДИСКУССИЯ

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Я. И. Френкель

Жуховицкий и Брегер предложили недавно новую теорию поверхностного натяжения металлов [1], основанную на представлении о том, что поверхностное натяжение соответствует не избыточной потенциальной (т. е. электростатической) энергии наружных атомов, как это предполагалось, например, автором [2], но дополнительной **кинетической** энергией свободных электронов, связанной с отражением их от поверхности металла. Если описать движение этих электронов с помощью плоских стоячих волн вида

$$\psi = A \sin \frac{2\pi n_1 x}{L_1} \sin \frac{2\pi n_2 y}{L_2} \sin \frac{2\pi n_3 z}{L_3},$$

где L_1, L_2, L_3— ребра прямоугольного параллелепипеда, образующего металл, а n_1, n_2, n_3— целые числа, оказывается необходимым исключить нулевые значения этих чисел. Это обстоятельство, обычно не принимаемое во внимание, приводит к необходимости ввести поправку в обычное выражение для суммарной кинетической энергии электронов K_0. Последняя, как известно, пропорциональна объему металла. Поправка же, связанная с исключением значений $n_1=0$, $n_2=0$ и $n_3=0$, сводится к прибавлению к K_0 дополнительного члена ΔK, пропорционального поверхности металла S (т. е. L^2 в случае куска металла кубической формы). При этом как K_0, так и ΔK пропорциональны объемной концентрации электронов в степени $^2/_3$, т. е. обратно пропорциональны квадрату постоянной кристаллической решетки (или, в случае расплавленных металлов, среднему расстоянию между двумя соседними атомами a).

Формула Жуховицкого и Брегера может быть переписана в виде

$$K = K_0 + \Delta K = \frac{1}{a^2}(pV + qS) \tag{1}$$

где p и q — коэффициенты пропорциональности, которые можно считать постоянными при заданном значении a и переменных значениях чисел L_1, L_2, L_3. Ограничиваясь случаем металла кубической формы и полагая $V=a^3N$ и $S=6a^2N^{2/3}$, где $N=\left(\frac{L}{a}\right)^3$ — общее число атомов, и вводя новые коэффициенты $\alpha=pa^3$ и $\beta=6qa^2$, не зависящие от a, мы получаем для K выражение

$$K = \frac{1}{a^2}(\alpha N + \beta N^{2/3}), \tag{1a}$$

которое правильно выражает зависимость K от a при любых размерах кристалла, т. е. при любом числе N атомов, его образующих.

Жуховицкий и Брегер отождествляют дополнительный член в формуле (1) с поверхностной энергией металла (при $T=0$), т. е. определяют его поверхностное натяжение формулой

$$\sigma = \frac{\beta}{a^2} = \frac{q}{6a^4},$$

что приводит к значениям σ, достаточно хорошо согласующимся с опытными данными.

Нетрудно показать, что это согласие совершенно иллюзорно, и что рассматриваемая концепция в корне ошибочна.

Неудовлетворительность теории поверхностного натяжения металлов, игнорирующей силы сцепления и учитывающей только кинетическую энергию электронов, явствует уже из того соображения, что поверхностное натяжение может быть определено, как половина работы, необходимой для разрыва тела, т. е. преодоления сил сцепления на единицу поверхности.

Жуховицкий и Брегер были введены в заблуждение формальным сходством второго члена в формуле (1) с выражением для поверхностной энергии. На самом деле этот член ничего общего с поверхностной энергией не имеет и характеризует, как мы сейчас увидим, лишь влияние, оказываемое конечными размерами кристалла на его плотность, т. е. на среднее значение междуатомных расстояний a.

Для того чтобы убедиться в этом, необходимо присоединить к кинетической энергии K потенциальную энергию электростатических сил U. Последняя, как это было показано автором еще в 1926 г. [3], может быть представлена, в зависимости от параметра a и числа атомов N, формулой вида

$$U=-\frac{\gamma N}{a}, \tag{2}$$

где коэффициент γ близок к e^2 (т. е. квадрату заряда электрона). Имея в виду кристалл, состоящий из заданного числа атомов, можно определить равновесное значение a (при котором силы сцепления уравновешиваются давлением электронного газа) из условия минимума суммы K и U, как функции a. Мы получаем, таким образом, пользуясь формулами (1a) и (2),

$$\frac{2}{a^3}(\alpha N+\beta N^{2/3})=\frac{\gamma N}{a^2}. \tag{3}$$

Это соотношение отличается от полученного мной прежде поправочным членом $\beta N^{2/3}$ в левой части, который приводит к зависимости равновесного значения $a=a_0$ от размеров тела, точнее, от числа образующих его атомов. А именно, вместо прежнего выражения

$$a_0=\frac{2\alpha}{\gamma},$$

справедливого при больших значениях N, мы получаем

$$a_0=\frac{2}{\gamma}(\alpha+N\beta^{-1/3}), \tag{3a}$$

которое показывает, что в случае очень маленьких металлических кристалликов (или капель) междуатомные расстояния должны несколько увеличиваться по сравнению с нормой, соответствующей большим кристаллам.

Заметим, что подобная зависимость плотности материальных частиц от их размеров имеет место и в случае неметаллических тел, обусловливаясь влиянием на потенциальную энергию каждого атома взаимодействия его не только с соседними атомами, но и с атомами более отдаленными*.

Что же касается поверхностного натяжения макроскопических тел, как металлических, так и неметаллических, то оно, как уже упоминалось выше, зависит в основном от избыточной потенциальной энергии поверхностных частиц, обусловленной дефицитом в числе их ближайших соседей. При этом незначительное изменение плотности тела во всем объеме или вблизи его поверхности, зависящее от потенциальной энергии, или, в случае металлов, также и от кинетической энергии свободных электронов (которая играет роль потенциальной энергии сил отталкивания по отношению к атомам), вносит несущественную поправку в величину поверхностного натяжения.

При рассмотрении вопроса о поверхностном натяжении атомных ядер Финберг [4] выдвинул представление о том, что эта энергия складывается из двух частей, из коих одна зависит от взаимной потенциальной энергии нуклонов, а вторая — от их кинетической энергии. Поскольку нуклоны подчиняются той же самой статистике Ферми, как и электроны, то эта вторая часть в точности совпадает с той, к которой, согласно Жуховицкому и Брегеру, нацело сводится поверхностное натяжение металлов**.

Нетрудно показать, что теория Финберга содержит ту же самую принципиальную ошибку, что и теория Жуховицкого и Брегера. Согласно Финбергу, кинетическая энергия модели ядра, представляемого кубическим ящиком с бесконечно высокими стенками, выражается приближенной формулой:

$$E_N=\left(\frac{h^2}{2^{11/3}M}\right)\left\{V\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}+2^{-5/3}S\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}+2^{-1/3}L\left(\frac{N}{V}\right)\right\},$$

---

* Это обстоятельство должно, строго говоря, вызывать не общее изменение плотности, т. е. параметра a, но изменение ее в зависимости от расстояния от поверхности. Изменение это в случае как твердых частиц, так и жидких капель крайне незначительно; однако в высокодисперсных системах оно может играть заметную роль.

** Статья Финберга осталась, очевидно, неизвестной Жуховицкому и Брегеру.

где $V = L^3$ и $S = 6L^2$ обозначают соответственно объем ядра и его поверхность. Соответственно этому, второй член, пропорциональный S, трактуется Финбергом как поверхностная энергия, а коэффициент при S — как поверхностное натяжение. Вводя среднее расстояние между соседними нуклонами $a = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ и отбрасывая последний член, пропорциональный L, можно переписать предыдущее выражение в том же виде (1а), как и в случае электронного газа в металлическом теле. Отсюда следует, что и в случае ядер формальное отождествление члена, пропорционального поверхности (при данном значении a и переменном N), с кинетической частью поверхностной энергии не имеет физического смысла. Увеличение кинетической энергии, представляемой этим членом, при возрастании размеров металлической частицы или ядра перекрывается сопутствующим уменьшением потенциальной энергии, обусловленным соответствующим изменением междуатомного расстояния a. В случае металлического тела изменение кинетической и потенциальной энергии, поскольку последняя зависит от кулоновских сил, связано соотношением $\Delta K = -\frac{1}{2}\Delta U$, которое вытекает из теоремы вириала и выражается равенством (3). Таким образом, при учете изменения плотности (с изменением числа частиц N), мы получили бы, исходя из квантово-механического эффекта Финберга — Жуховицкого — Брегера, отрицательное значение для поверхностной энергии. В случае атомных ядер соотношение между кинетической и потенциальной энергией имеет несколько более сложный характер; однако и в этом случае учет изменения плотности с изменением размеров привел бы к аналогичному результату. Таким образом, рассматриваемый эффект, в противоположность представлению названных авторов, обусловливает лишь небольшую отрицательную поправку к величине поверхностного натяжения, тогда как, в основном, последнее определяется дополнительной потенциальной энергией поверхностных частиц, связанной с недостатком в числе их ближайших соседей.

Как уже отмечалось выше, уменьшение плотности с увеличением размеров не распространяется на весь объем соответствующей частицы, но ограничивается ее поверхностными слоями (за исключением чрезвычайно маленьких частиц, для которых понятие поверхности утрачивает определенный смысл). Мы не будем углубляться здесь в рассмотрение этого вопроса, заметим лишь, что он уже подвергался исследованию в теориях Вика и, в особенности, Вайцзекера, применительно к случаю атомных ядер (см., например, Бете и Бачер, «Физика атомного ядра», стр. 138). При учете этого обстоятельства частичное включение эффекта, связанного с кинетической энергией, в поверхностное натяжение ядра оказывается вполне оправданным (причем этот эффект дает лишь незначительную поправку к эффекту потенциальной энергии). В рамках же упрощенной теории Финберга (для ядер) или Жуховицкого и Брегера (для металлов) поверхностное натяжение является величиной, совершенно не связанной с кинетической энергией нуклонов или свободных электронов.

Выводы

Критическое рассмотрение теории Жуховицкого и Брегера [1], согласно которой поверхностная энергия металлических тел (твердых и жидких) сводится формальным образом к той части кинетической энергии свободных электронов, которая оказывается пропорциональной поверхности, показывает, что эта теория неверна (так же как и аналогичная теория Финберга о поверхностной энергии атомных ядер [4]). В действительности роль кинетической энергии электронов заключается в незначительном уменьшении плотности металлических тел (капель) при уменьшении числа образующих их атомов, согласно формуле (3а), в которой α и β — постоянные. В случае крупных капель это уменьшение плотности должно ограничиваться поверхностными слоями.

Академия Наук СССР
Институт технической физики
Ленинград

Поступила
16.VIII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Жуховицкий и Брегер, Журн. физ. химии, 20, 355, 1946.
2. J. Frenkel, Phil. Mag., April 1917.
3. См. напр. Я. И. Френкель, Волновая механика, т. I, стр. 304.
4. Feenberg, Phys. Rev. 60, 204, 1941.

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

(Ответ Я. И. Френкелю)

А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий

Основное содержание критических замечаний Я. И. Френкеля [1] по поводу нашей работы [2] сформулировано им в следующем утверждении:

«Жуховицкий и Брегер были введены в заблуждение формальным сходством второго члена в формуле (1) с выражением для поверхностной энергии. На самом деле этот член ничего общего с поверхностной энергией не имеет и характеризует, как мы сейчас увидим, лишь влияние, оказываемое конечными размерами кристалла на его плотность, т. е. на среднее значение междуатомных расстояний a».

Однако эта критика Я. И. Френкеля неосновательна. Поверхностный член в выражении для энергии непосредственно и точно передает величину поверхностного натяжения. С другой стороны, теория, дающая связь между поверхностным натяжением и плотностью тела, позволяет, конечно, рассчитать зависимость плотности от размеров тела — интересный эффект, на который обратил внимание Я. И. Френкель в своей критической статье [1].

Заблуждение Я. И. Френкеля становится очевидным, если провести следующий элементарный расчет:

Если из выражения для энергии*

$$E = -\frac{\gamma N}{a} + \frac{1}{a^2}(\alpha N + \beta N^{2/3}) \qquad (1)$$

исключить междуатомное расстояние a из условия равновесия

$$-\frac{\gamma N}{a^2} + \frac{2}{a^3}(\alpha N + \beta N^{2/3}) = 0, \qquad (2)$$

то получим следующее уравнение:

$$E = -\frac{\gamma^2}{4\alpha}N + \frac{\beta\gamma^2}{4\alpha^2}N^{2/3} - \frac{\gamma^2\beta^2}{4\alpha^3}N^{1/3}. \qquad (3)$$

Из этого уравнения вновь видно, что энергия содержит член, пропорциональный $N^{2/3}$, т. е. поверхности тела. Второй член в уравнении (3) совершенно точно передает поверхностное натяжение. При расчете поверхностного натяжения, следовательно, нет надобности учитывать изменение плотности с размерами тела. Таким образом, замечание Я. И. Френкеля не дает оснований даже для введения какой-либо поправки в наше выражение для поверхностного натяжения, поскольку при достаточно больших N третьим членом в уравнении (3) можно пренебречь.

Помимо этого утверждения, в нескольких местах своей статьи Я. И. Френкель упрекает нас в том, что мы учитываем лишь изменение кинетической энергии при диспергировании металла. В сущности, эти замечания сводятся к критике выбранной нами модели металла.

Самойлович (3) показал, что поверхностное натяжение металлов обусловлено квантовым эффектом возрастания кинетической энергии электронного газа, вызванное градиентом плотности вблизи поверхности металла. Если при рассмотрении простой картины, отвечающей газу Ферми и двойному электрическому слою, не учитывать этот эффект, то получается отрицательное значение поверхностного натяжения. В нашей статье (2) показано, что природа поверхностного натяжения металлов может быть понята в рамках самой простой модели металла Зоммерфельда. Точное рассмотрение этой модели показывает, что увеличение поверхности (при условии закрепления электронного газа на границах металла) приводит к увеличению кинетической энергии, которое по порядку величины отвечает поверхностному натяжению. Конечно, принятая нами модель весьма груба и выбор такой модели может подвергаться справедливой критике. Однако при обсуждении самого происхождения эффекта поверхностного натяжения нам представляется рациональным подчеркнуть его характер даже на такой упрощенной модели.

---

* Обозначения соответствуют статье Я. И. Френкеля.

Укажем, что в нашей работе содержится рассмотрение (для линейного случая) более точной модели металла Блоха — Гюккеля, которое приводит к аналогичным результатам.

Подчеркивая роль потенциальной энергии, Я. И. Френкель ссылается на теорему вириала и применение ее для случая кулоновских сил.

Применение к металлам теоремы вириала в форме, верной для кулоновских сил, представляется нам не всегда целесообразным.

Теория, не включающая в рассмотрение электроны внутренних оболочек, фактически вынуждена оперировать с некулоновскими силами. Нередко при построении приближенных решений или при введении упрощенных моделей нерационально требовать выполнения теоремы вириала для кулоновских сил. В принятой нами модели металла введены некулоновы силы (закрепление электронов на поверхности металла). Поэтому ссылка на необходимость выполнения в нашем расчете теоремы вириала для кулоновских сил в сущности сводится к критике модели металла.

В заключение еще раз отметим, что мы не считаем, что в нашей работе [2] дана детальная теория поверхностного натяжения металлов. Она содержит лишь новое наглядное толкование этого явления и указывает на пути для дальнейших приближений*.

Поступила
28.VIII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель. Журн. физ. химии, 22, 753 1948.
2. А. Х. Брегер, А. А. Жуховицкий, Журн. физ. хим. 20, 355, 1946.
3. А. Г. Самойлович, ДАН, 46, 403, 1945.

* Интересно отметить, что в рамках принятой нами модели при применении статистики Ферми можно вычислить зависимость поверхностного натяжения металлов от температуры и оценить порядок величины константы Этвоша. Работа, посвященная этому вопросу, будет вскоре опубликована.

О СТАТЬЕ А. Ф. КАПУСТИНСКОГО, И. А. МАКОЛКИНА И Л. И. КРИШТАЛИКА «ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО СЕЛЕНА К ВОДОРОДУ И ЭНЕРГЕТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ШЕСТОЙ ГРУППЫ СИСТЕМЫ МЕНДЕЛЕЕВА»

(Журн. физ. хим. 21, 125, 1947)

М. И. Темкин

Здесь будет рассмотрена лишь первая часть статьи Капустинского, Маколкина и Кришталика, содержащая определение свободной энергии и теплоты образования селенистого водорода из элементов на основании измерений электродвижущих сил.

Авторы изучили гальванические элементы:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}\,(P_{\text{атм}}) \mid \mathrm{HCl}\,(0{,}001M) \parallel \mathrm{HCl}\,(0{,}001M) \mid \mathrm{H_2Se}\,(P_{\text{атм}}) \mid \mathrm{MeSe} \qquad (1)$$

и

$$\mathrm{MeS} \mid \mathrm{H_2S}\,(P_{\text{атм}}) \mid \mathrm{HCl}\,(0{,}001M) \parallel \mathrm{HCl}\,(0{,}001M) \mid \mathrm{H_2Se}(P_{\text{атм}}) \mid \mathrm{MeSe}, \qquad (2)$$

где Me = 2Ag, Sn, Cd или 2Tl.

Ранее Капустинским и Маколкиным были изучены гальванические элементы вида

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}\,(P_{\text{атм}}) \mid \mathrm{HCl}\,(xM) \parallel \mathrm{HCl}\,(xM) \mid \mathrm{H_2S}(P_{\text{атм}}) \mid \mathrm{MeS} \qquad (3)$$

с Me = 2Ag, 2Cu, Pb или Sn [1], и Маколкиным — аналогичные элементы с Me = Cd, Zn или $\frac{1}{2}$ Mo (и с раствором KCl в качестве электролита) [2]. Результаты части этих измерений используются в рассматриваемой работе, наряду с результатами, относящимися к гальваническим элементам типа (1) и (2). Принимается, что в элементе (1) идет реакция

$$\mathrm{Me_{(тв.)}} + \mathrm{H_2Se_{(г.)}} = \mathrm{MeSe_{(тв.)}} + \mathrm{H_{2\,(г.)}}, \qquad (4)$$

в элементе (2) — реакция

$$\mathrm{MeSe_{(тв.)}} + \mathrm{S_{(тв.)}} = \mathrm{Se_{(тв.)}} + \mathrm{MeS_{(тв.)}}, \qquad (5)$$

и в элементе (3) — реакция

$$\mathrm{Me_{(тв.)}} + \mathrm{H_2S_{(г.)}} = \mathrm{MeS_{(тв.)}} + \mathrm{H_{2(г.)}}. \qquad (6)$$

Здесь приведены схемы гальванических элементов и уравнения реакций в том виде, как их дают авторы. Мы замечаем, что согласно уравнениям, в реакциях участвуют вещества, не содержащиеся в элементах: Me в случае элементов (1) и (3), S и Se — в случае элемента (2), что, очевидно, невозможно.

Элемент (2) может быть получен из элементов (3) и (1), если удалить водородные электроды и соединить оставшиеся электроды друг с другом. Это значит, что их электродвижущие силы должны быть связаны соотношением

$$E_{(2)} = E_{(3)} - E_{(1)}, \qquad (7)$$

а уравнение реакции в элементе (2) должно быть разностью уравнений для элементов (3) и (1). Если мы предположим, что уравнения (4) и (6) верны, то уравнение (5) должно быть заменено следующим

$$\mathrm{MeSe_{(тв.)}} + \mathrm{H_2S_{(г.)}} = \mathrm{MeS_{(тв.)}} + \mathrm{H_2Se_{(г.)}}. \qquad (5а)$$

В элементах (1) и (2) электрод MeSe находится справа, между тем, по уравнению (4) MeSe образуется, а по уравнению (5) MeSe расходуется в соответствующем элементе. Это показывает, что авторы не обращают внимания на знак электродвижущей силы. Условимся, следуя Льюису и Рендалю (3), считать, что ток в элементе идет слева направо, тогда, чтобы привести схему элемента (1) в согласие с уравнением реакции (4), ее следует записать так:

$$\text{Me-MeSe-H}_2\text{Se}\,(P_{\text{атм}})\mid \text{HCl (aq.)}\mid \text{H}_2\,(P_{\text{атм}})\text{-Pt}. \quad (1a)$$

Аналогично должны быть изменены схемы других элементов.

Уравнение (7) может быть использовано для суждения о степени точности экспериментальных данных. В табл. 1 приведены величины E(3) и E(1), вычисленные из них величины E(2) и соответствующие опытные величины.

Таблица 1

Электродвижущие силы при 25 °C (V)

Тип элемента	Характер величины э. д. с.	Me =		
		2Ag	Sn	Cd
(1)	опытн.	0,4074	0,6540	0,8515
(3)	опытн.	0,03615	0,25656	0,5445
(2)	вычисл.	—0,3712	—0,3974	—0,3070
(2)	опытн.	0,1191	0,0953	0,1862

Расхождение между опытными и вычисленными величинами составляет около 0,5 V (авторы считают погрешность измерений не превышающей 0,0001 V).

В таблицу не включены имеющиеся в рассматриваемой работе данные для элементов (1) и (2) с Me=2Tl, так как в предшествовавших работах Капустинского и Маколкина [1, 2], из которых взяты данные для элементов (3), данных для сульфида таллия не имеется.

Это обстоятельство находится в противоречии с указанием авторов, что ими выбраны для исследования именно такие металлы, для сульфидов которых ранее Капустинским и Маколкиным были получены наиболее надежные результаты.

Благодаря тому, что авторы выражают реакцию в элементе (2) уравнением (5) вместо (5а), они считают возможным получить свободную энергию образования H_2Se из H_2 и Se, исходя из электродвижущих сил элементов (2) и (1) и свободной энергии образования MeS из Me и S, вычисленной в предшествовавших работах [1, 2] (с использованием электродвижущих сил элементов (3)).

Вычисленные авторами четыре величины для свободной энергии, соответствующие четырем использованным металлам Ag, Sn, Cd и Tl, хорошо согласуются между собой. Способ осуществления расчета в случае Me=2 Tl неясен, даже если принять предположение авторов о характере реакции в элементе(2), поскольку в цитируемых ими предшествовавших работах Капустинского и Маколкина [1, 2], как уже отмечалось выше, не содержится никаких данных для сульфида таллия.

Используя, далее, температурные коэффициенты электродвижущих сил, авторы получают четыре значения для теплоты образования H_2Se из H_2 и Se, хорошо согласующиеся между собой и с литературными калориметрическими данными, а также вычисляют энтропию H_2Se и получают величину, весьма близкую к рассчитанной ранее Келли из молекулярных констант.

При оценке этих результатов следует учесть, что невозможно дать такие уравнения электродных процессов, которые приводили бы к совокупности уравнений (4), (5) и (6), на которых базируются расчеты авторов, так что эти уравнения не совместимы друг с другом. Если считать, как это было сделано выше, верными уравнения (4) и (6), то уравнение (5) следует признать ошибочным. При исправлении этой ошибки, или учитывая уравнение (7), мы приходим к выводу, что, независимо от численных значений, из совокупности данных, используемых в рассматриваемой работе, вообще не могут быть найдены свободная энергия образования H_2Se из H_2 и Se и другие вычисляемые авторами величины.

Ввиду указанных неясностей следует считать приведенные в работе Капустинского, Маколкина и Крышталика значения электродвижущих сил и вычисленные из них величины термодинамических функций недостоверными.

Москва

Поступила
1.XII.1947

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Капустинский, И. Маколкин. Acta Physicochim. URSS **10**, 245. 1939.
2. И. Маколкин. Acta Physicochim. URSS **13**, 361, 1940.
3. G. N. Lewis, M. Randall. Thermodynamics. McGraw-Hill. New York, 1923.

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ М. И. ТЕМКИНА

(Журн. физ. хим. данный номер стр. 759)

А. Ф. Капустинский

Считаю необходимым дать разъяснения по поводу замечаний, содержащихся в статье М. И. Темкина.

1. Цепь с участием сульфида таллия описана в нашей статье впервые. Сноски относятся к другим сульфидным цепям. Нами было указано, что в табл. 1 критикуемой статьи «приведены результаты измерений», причем условия опытов уточнены в той мере, которая позволила бы любому из заинтересовавшихся читателей воспроизвести описываемые измерения.

2. В сульфидно-водородной цепи протекают электродные процессы:

$$2H^{\cdot} = H_{2(г.)} - 2e,$$

$$Me_{(тв.)} + H_2S_{(г.)} = MeS_{(тв.)} + 2H^{\cdot} + 2e,$$

суммарным выражением которых является уравнение:

$$Me_{(тв.)} + H_2S_{(г.)} = MeS_{(тв.)} + H_{2(г.)}$$

Эта трактовка не является оригинальной (см. работы Нойеса и других наших предшественников, цитированные в нашей первой работе 1939 г.). Помимо электрохимических соображений, правильность такого начертания поддерживается всем наличным термодинамическим материалом для сульфидных реакций.

Соответственно и для селенидно-водородной цепи справедливо написание электродных процессов:

$$2H^{\cdot} = H_{2(г.)} - 2e$$

$$Me_{(тв.)} + H_2Se_{(г.)} = MeSe_{(тв.)} + 2H^{\cdot} + 2e$$

и, являющееся их суммой, общее выражение реакции в гальваническом элементе:

$$Me_{(тв.)} + H_2Se_{(г.)} = MeSe_{(тв.)} + H_{2(г.)}$$

3. Любую цепь, записанную в обозначениях, принятых Льюисом и Рэндаллом можно написать в обратном порядке, изменив знак э. д. с. Это и делалось нами. Несомненные удобства представляет запись уравнений, отвечающая общеизвестному факту экзотермичности образования сульфидов и селенидов металлов. Знаки везде соблюдены правильно.

4. Суммируя наши цепи (1) и (3), М. И. Темкин получает цепь, отвечающую реакции:

$$MeSe_{(тв.)} + H_2S_{(г.)} = MeS_{(тв.)} + H_2Se_{(г.)},$$

и констатирует, что полученный результат не имеет ничего общего с полученными нами же опытными значениями для цепи (2).

Но ничего общего и не должно получиться.

Остановимся на создавшемся недоразумении, вызванном краткостью нашего изложения. Указанное выше суммирование было бы правильным, если бы все три цепи были газовыми цепями. Однако газовыми являются только цепи (1) и (3). Цепь вторая не зависит от давления газов, не зависит от их присутствия. Она работает и без присутствия селеноводорода и сероводорода. Для ускорения установления потенциала достаточно небольших добавок растворимых селенидов и сульфидов металлов так, как это было в работе Бернфельда (в свое время цитированной нами). Для введения в электродные пространства селена и серы в растворы пропускалось несколько пузырьков селеноводорода и сероводорода, далее устранявшихся. Чтобы специально не оговаривать этого, мы записали цепь в том виде, как она фигурирует в статье, и полагали, что эта (неточная) запись не вызовет вопросов, поскольку отличие этой цепи от (1) и (3) отмечено нами уравнением реакции на той же странице. Отсутствие подобных оговорок, обусловленное требованием максимальной сжатости статьи, и послужило источником недоразумения. В действительности, как это ясно из данных выше подробных

пояснений, цепь (2) не является суммой цепей (1) и (3) и не может быть с ними сравниваема так, как это делается М. И. Темкиным.

Хотя приводимый нами в статье материал и достаточен для того, чтобы притти к этому выводу, следует согласиться с тем, что запись цепей в том виде, как это дано нами в статье в Журн. физ. хим., т. XXI, вып. 1, стр. 125, неудачна.

Поскольку уравнение (7) в заметке М. И. Темкина:

$$E_{(2)} = E_{(3)} - E_{(1)}$$

является результатом вышеописанного недоразумения, а следовательно, неправильно по существу и не может быть использовано в качестве критерия в оценке точности, постольку заключительный вывод заметки о недостоверности приводимых нами значений электродвижущих сил и вычисленных из них величин термодинамических функций отпадает.

Москва

Поступила
23.XII.1947

ОБ ОТВЕТЕ А. Ф. КАПУСТИНСКОГО

М. И. Темкин

К сожалению, приходится констатировать, что разъяснения А. Ф. Капустинского не снимают содержащихся в моей статье замечаний. Рассмотрим эти разъяснения по пунктам.

1. В ответе А. Ф. Капустинского подтверждается, что данных, относящихся к реакции

$$2Tl + S = Tl_2S,$$

в работах, предшествующих рассматриваемой, не имеется. Но таких данных не имеется и в самой рассматриваемой работе. Поэтому вопрос о том, каким образом получены величины табл. 2 этой работы, отвечающие таллию, остается без ответа.

2. В работе Нойеса и Фрида [1], о которой упоминает А. Ф. Капустинский, был изучен гальванический элемент.

$$Ag\text{-}Ag_2S\text{-}H_2S\ (1\ \text{атм.})\ |\ HCl\ (aq.)\ |\ H_2\ (1\ \text{атм.})\text{-}Pt.$$

Сульфидный электрод состоял из серебра, покрытого слоем сульфида серебра; соответственно этому Нойес и Фрид дают запись схемы элемента, эквивалентную приведенной, т. е. включают Ag в запись. Судя по указаниям в статье Капустинского, Маколкина и Кришталика, относящимся к изготовлению электродов, а также по приведенным в ней схемам гальванических элементов, сульфидные и селенидные электроды этих авторов не содержали металла в свободном состоянии.

В ответе А. Ф. Капустинского приведены уравнения электродных процессов, согласно которым металл является одним из участников реакции. Эти уравнения оправданы для электродов типа электрода Нойеса и Фрида, но не для электродов Капустинского и его сотрудников, если эти электроды не содержали металла.

В моей статье, впрочем, критика была направлена в основном не против уравнений для элементов (1) и (3) (по обозначениям этой статьи), а против уравнения для элементов (2). Поэтому А. Ф. Капустинскому следовало бы в первую очередь дать в своем ответе уравнения электродных процессов для элементов (2). Однако по этому наиболее существенному вопросу он не высказывается вовсе.

3. Схемы гальванических цепей и уравнения соответствующих реакций должны быть согласованы между собой так, чтобы отвечать определенному направлению тока в цепях. Этого не сделано в рассматриваемой работе.

4. Переходя к центральному вопросу дискуссии — вопросу об уравнении реакции в гальванических элементах (2) (в обозначениях моей статьи), А. Ф. Капустинский указывает, что критика обусловлена недоразумением, возникшим вследствие краткости изложения в статье Капустинского, Маколкина и Кришталика. Он готов признать запись схем элементов в этой статье неудачной, но не приводит никакой другой взамен нее. Дополнительные указания о природе электродов в элементах (2), содержащиеся в ответе А. Ф. Капустинского, противоречат данным рассматриваемой статьи. Из текста статьи Капустинского, Маколкина и Кришталика явно следует, что селенидные электроды в элементах (2) были идентичны с таковыми в элементах (1), точно так же сульфидные электроды в элементах (2) были идентичны с таковыми в элементах (3). Если это верно, то критика, содержащаяся в моей статье, неоспорима.

Отрицая идентичность электродов элементов (2) с соответствующими электродами элементов (1) и (3), ответ А. Ф. Капустинского не содержит достаточных данных для суждения о том, что же собой представляли электроды в элементах (2). Между тем, недостаточно просто утверждать, что в работе были осуществлены гальванические элементы, отвечающие реакциям

$$MeSe_{(\text{тв.})} + S_{(\text{тв.})} = Se_{(\text{тв.})} + MeS_{(\text{тв.})},$$

нужно объяснить, каким образом это было достигнуто, как могут быть сконструированы гальванические элементы, для которых реакции такого рода являются источником электродвижущей силы. Такого объяснения не содержится ни в разбираемой статье, ни в ответе А. Ф. Капустинского.

А. Ф. Капустинский упоминает о работе Бернфельда [2]. Этот автор изучал такие электроды, как

$$Pb\text{-}PbS\ |\ HS^-.$$

Если электроды в элементах (2) соответствовали электродам Бернфельда, то в этих элементах должны были итти реакции

$$MeSe_{(тв.)} + HS^{-}_{(раств.)} = MeS_{(тв.)} + HS^{-}_{(раств.)},$$

но никак не реакции, принимаемые А. Ф. Капустинским. При этом, кроме того, электродвижущая сила должна зависеть от концентраций ионов HS^- и HSe^-. Так как эти величины при пропускании нескольких пузырьков H_2S и H_2Se, «далее устранявшихся», не имеют определенного значения, то результаты измерений должны носить случайный характер.

Можно лишь удивляться тому, что величины, приведенные в разбираемой статье в качестве результатов измерений, весьма хорошо согласуются с теми, которые должны были бы получиться, если бы мнение А. Ф. Капустинского и его сотрудников о реакции в элементе (2) было правильно.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Noyes a. E. S. Freed. J. Am. Chem. Soc. 42, 476, 1920.
2. J. Bernfeld. Z. physikal. Chem. 25, 46, 1898.

БИБЛИОГРАФИЯ

А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений.

Исследование фотохимических реакций относится к проблемам крупнейшего значения.

Достаточно указать, что реакция фотосинтеза органического вещества в зеленых частях растений из углекислоты и воды, лежащая в основе жизни на нашей планете, связана с фотохимическими превращениями пигмента сенсибилизатора — хлорофилла. Обратимые фотоэлектрохимические эффекты красителей обещают привести к практической возможности превращения световой энергии в электрическую. Зрительный процесс основан на обратимом фотохимическом превращении белково-пигментного комплекса. Но несмотря на всю важность вопроса, до последнего времени не было книг, в которых с единой теоретической точки зрения были бы охвачены химические и физические процессы, лежащие в основе этих разнородных явлений. Накопившийся громадный экспериментальный и теоретический материал настоятельно требует критического обобщения. За границей нет книг подобного типа. В недавно вышедшем в США первом томе монографии Е. Рабиновича, посвященном фотосинтезу, основное внимание уделяется лишь фотохимии пигментов зеленой клетки.

Книга А. Н. Теренина, крупнейшего специалиста в этой области, представляет собой первую попытку обзора теоретических основ фотохимии красителей, основанную на многолетних работах автора и его школы и на обширном литературном материале. Книга состоит из двух частей. Одна часть посвящена фотофизическим, а другая — фотохимическим процессам в красителях.

В первой главе даются общие представления о поглощении света и флуоресценции. Во второй главе рассматривается строение и спектр поглощения красителей, кратко изложен вопрос о строении электронной оболочки, о природе химической связи, о теории резонанса валентных структур. Здесь же даны общие представления о квантово-механической теории цветности. Глава 3 посвящена энергетике молекулы красителя. Здесь излагаются взаимоотношения между вибрационной и электронной энергией молекулы. Большое внимание уделяется закономерностям в спектрах флуоресценции. К этой области относятся интересные работы автора книги и его учеников. Далее излагается принцип Франка-Кондона и статистические законы поглощения и испускания света. Весьма важный раздел этой главы посвящен превращению световой энергии, которая поглощена молекулой. Следует отметить особенно существенный для фотохимии вопрос о конверсии возбужденной молекулы в длительное метастабильное состояние, определяющее фосфоресценцию, фотохимическую и фотосенсибилизирующую активность красителя. О природе метастабильного состояния высказывались разнообразные предположения.

Автор книги в 1943 г. обосновал гипотезу о бирадикальной природе этого «фотоактивированного» состояния. Двумя годами позже эта теория была выдвинута Дж. Н. Льюисом и его сотрудниками. В настоящее время бирадикальная теория экспериментально подтверждена измерениями магнитной восприимчивости, выполненными учениками Льюиса и в ряде работ, проведенных в лаборатории автора книги. Следует отметить, что представление о бирадикальной природе возбужденного состояния красителей является обоснованием теории Баха для случаев фотохимического окисления. Раскрытие двойной связи по Баху в данном случае рассматривается как переход в триплетное состояние с появлением двух неспаренных электронов, взаимодействующих с парамагнитной молекулой кислорода.

В главе 4 рассматривается структура и изменчивость полосы поглощения красителя; влияние среды и аггрегатного состояния красителя на положение полосы поглощения.

Вторая часть книги начинается с главы 5, в которой дается общий обзор фотохимических процессов. В этой главе изложены формальные законы фотохимии, основные типы фотохимических реакций красителей (фотораспад, фотоперегруппировка, фотоприсоединение, фотоперенос электрона, фотосенсибилизация), подробнее рассмотренные в последующих главах. Так, глава 6 посвящена фотораспаду и фотоприсоединению, тут же более детально рассмотрены фотохимические реакции ксантеновых красителей в растворах. Глава 7 посвящена весьма важной фотореакции присоединения кислорода к молекуле красителя. Эта реакция в той или иной степени всегда имеет место при воздействии света на красители в воздушных условиях и лежит в основе их фотохимического разрушения. Предварительно рассматривается тушение

флуоресценции красителей кислородом и фотореакции ароматических углеводородов и красителей с кислородом с точки зрения бирадикальной теории метастабильного состояния. Далее излагается имеющее большое техническое значение деструктивное окислительное выцветание красителей на волокне и кинетика этого процесса, впервые изученная П. Лазаревым.

Глава 8 посвящена фотоокислению и фотовосстановлению красителей. Направление процесса связано с величиной окислительно-восстановительного потенциала. Подробно рассмотрены элементарные процессы фотоокисления неорганических ионов и органических соединений, в присутствии и в отсутствие акцепторов электронов, а также фотовосстановление красителей в присутствии доноров электронов. В этой же главе рассматривается механизм фотосенсибилизированного красителями окисления неорганических ионов и органических соединений в присутствии кислорода.

Вопрос о механизме фотосенсибилизированного окисления является предметом дискуссии в течение ряда лет. Теория Вейсса-Франка-Ливингстона рассматривает сенсибилизированное окисление как дегидрирование, при котором молекула красителя переносит водород от субстрата окисления к кислороду посредством обратимого образования семихинона и лейкосоединения. Однако этот механизм не объясняет окисления, идущего через образование перекиси субстрата по Баху. А. Н. Теренин предлагает возможный механизм, основанный на обратимом превращении фотохимически образованной перекиси красителя-сенсибилизатора. Возможность такого механизма экспериментально показана в лаборатории автора книги.

В главе 9 рассматривается торможение фотореакции красителей. Сюда включено тушение флуоресценции посторонними молекулами, концентрационное тушение и торможение фотохимического процесса.

Обширная глава 10 посвящена технически важным фотореакциям красителей на поверхности кристаллических тел. Рассмотрены спектры поглощения красителей, адсорбированных на кристалле; сенсибилизированный красителями фотолиз бромистого серебра и механизм этого процесса. Подробно рассмотрены проблемы передачи энергии и перенос электрона от красителя к кристаллу бромистого серебра. Впервые подробно изложены вопросы фотосенсибилизации твердым телом выцветания красителей и предложен механизм процесса для электронных и дырочных (дефектных) полупроводников.

Последняя, 11 глава книги посвящена фотоэлектрохимическим эффектам красителей, изложен вопрос о внешнем фотоэффекте и фотопроводимости твердых пленок красителей, а также рассмотрены фотогальванический и фотовальтаический эффекты.

Весьма трудно в кратком обзоре дать представление о громадном материале, который автору удалось уложить в сравнительно небольшом объеме книги. Это удалось сделать благодаря единой теоретической трактовке весьма разнородного и многообразного опытного материала. Несомненно, что книга принесет большую пользу широкому кругу читателей. Химик, работающий в области синтеза и применения красителей, найдет здесь теоретическое обоснование конкретных вопросов поведения красящих веществ в условиях их практического использования. Биохимик найдет здесь ответ на многие вопросы механизма элементарных фотохимических реакций, связанных с теорией фотосинтеза и фотодинамического действия красителей. Физик найдет здесь много нового в обсуждении результатов элементарных процессов обмена энергии у возбужденных молекул. Книга является очень ценной монографией, выполненной на высоком научном уровне, охватывающей громадный материал и стимулирующей к новым работам в области фотохимии.

Н. А. Прилежаева

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ Л. А. ШВАРЦМАНА, А. М. САМАРИНА И М. И. ТЕМКИНА „КИНЕТИКА ВЫГОРАНИЯ УГЛЕРОДА ИЗ СТАЛЬНОЙ ВАННЫ“

Журн. физ. хим. 21, вып. 9, стр. 1027, 1947

Численные значения констант скорости, приведенные в статье, должны быть умножены на 5,3. Кроме того, должны быть внесены исправления в таб. 11. После исправления таблица имеет следующий вид:

Время в минутах от взятия первой пробы	% C в металле	$k \cdot 10^3$
0	3,65	—
3	2,50	126
6	1,70	122
9	1,05	134
12	0,55	156
14,5	0,25	252

Среднее $k = 158 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$

СОДЕРЖАНИЕ

М. Б. Нейман, Х. М. Рубина и Р. Б. Шноль. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XIX. Область распространения холодного пламени в смесях этилового эфира с воздухом 641
М. Б. Нейман, Х. М. Рубина и Р. Б. Шноль. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XX. Фундаментальная скорость распространения холодного пламени в смесях этилового эфира с воздухом. 647
С. З. Рогинский. Отравление катализаторов блокировкой 655
С. З. Рогинский. Блокировка катализаторов при согласованном размещении контактного яда 669
Б. В. Эршлер. Исследование кинетики электродных реакций с помощью переменных токов. I. Теория поляризации обратимых электродов слабыми переменными токами 683
Б. С. Даниель-Бек. К вопросу о поляризации пористых электродов. I. О распределении тока и потенциала внутри электрода 697
В. Левич. Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. II. Реакции, протекающие на границе раздела твердое тело — жидкость при турбулентном течении 711
В. Левич. Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. III. Реакции, протекающие на границе раздела жидкость — газ . . 721
А. Д. Погорелый. Термическая диссоциация сульфидов цинка и кадмия 731
Н. А. Трифонов, В. Ф. Усть-Качкинцев. Электропроводность системы пиридин — вода 747

ДИСКУССИЯ

Я. И. Френкель. К теории поверхностного натяжения металлов. 753
А. Х. Брегер и А. А. Жуховицкий. К теории поверхностного натяжения металлов (Ответ Я. И. Френкелю) 757
М. И. Темкин. О статье А. Ф. Капустинского, И. А. Маколкина и Л. И. Кришталика «Химическое сродство селена к водороду и энергетика элементов шестой группы системы Менделеева» 759
А. Ф. Капустинский. Ответ на статью М. И. Темкина 761
М. И. Темкин. Об ответе А. Ф. Капустинского 763

БИБЛИОГРАФИЯ

А. Н. Теренин. Фотохимия красителей и родственных органических соединений (Н. А. Прилежаева) 765

Подписано к печати 9.VI. 1948 г. А04144 Печ. л. 8
Уч.-изд. л. 11,8 Тираж 3400 экз. Заказ 655

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.